А. М. ТОРОПЦЕВА,
К. В. БЕЛОГОРОДСКАЯ,
В. М. БОНДАРЕНКО

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Под ред. профессора А. Ф. НИКОЛАЕВА

Допущено Министерством высшего и среднего специального образования СССР в качестве учебного пособия для студентов химико-технологических специальностей вузов

ЛЕНИНГРАД
ИЗДАТЕЛЬСТВО „ХИМИЯ"
Ленинградское отделение · 1972

Фундаментальная
ЛТИ

Торопцева А. М., Белогородская К. В., Бондаренко В. М. **Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений.** Под ред. проф. А. Ф. Николаева. Л., «Химия», 1972, стр. 416, рис. 78, список литературы 33 ссылки.

В книге подробно описаны методики синтеза большого количества высокомолекулярных соединений, получаемых методами полимеризации, поликонденсации и полимераналогичных превращений в цепях полимеров. Кратко изложены основные сведения по технике безопасности и общие правила работы в лаборатории.

Книга предназначена в качестве учебного пособия для студентов химико-технологических вузов. Она также может быть полезна учащимся техникумов и работникам научно-исследовательских и заводских лабораторий.

Рецензенты: 1. Кафедра технологии пластмасс Казанского химико-технологического института им. С. М. Кирова.
2. Профессор *Е. Б. Тростянская.*

Научный редактор канд. хим. наук *В. М. Гальперин.*

Предисловие

Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений — важная часть учебной программы, необходимая для углубления и закрепления знаний студентов по специальности.

Приведенный в практикуме материал позволяет осуществить получение различных высокомолекулярных соединений, определить их основные характеристики и состав. Большое внимание уделено методам очистки и анализа исходных продуктов, а также вопросам техники безопасности и охраны труда.

Конкретные задания по синтезу высокомолекулярных соединений составлены таким образом, что помогают изучить закономерности процессов получения полимеров, их основные свойства, а также производить необходимые расчеты. Используемые в практикуме методики, как правило, просты в исполнении и вполне доступны для осуществления в лабораторных условиях.

Предлагаемый практикум дает возможность студентам не только ознакомиться с различными методами синтеза большого количества высокомолекулярных соединений, но и выработать практические навыки в самостоятельной работе, научиться осмысливать полученные экспериментальные данные и делать из них необходимые выводы.

Для всесторонней подготовки студентов к самостоятельной работе очень важно проведение систематических исследований, направленных на детальное изучение закономерностей процессов и нахождение оптимальных условий их. Такие исследования требуют много времени и трудно осуществимы в рамках лабораторного практикума.

Приводимые в практикуме методические указания к постановке опытов по выяснению влияния различных переменных факторов процессов, обработке полученных результатов, изучению кинетики отдельных процессов, определению констант скоростей и энергий активации, определению состава полученных продуктов, расчету констант сополимеризации позволяют давать студентам

индивидуальные задания, имеющие характер самостоятельного исследования.

Перечисленные материалы могут быть использованы студентами, выполняющими курсовые и дипломные работы, а также работниками научно-исследовательских и заводских лабораторий.

Авторы выражают глубокую благодарность проф. Е. Б. Тростянской, проф. Е. В. Кузнецову, доц. С. М. Дивгун и канд. хим. наук Л. А. Бударииой за ценные советы и указания, данные ими при рецензировании и просмотре книги.

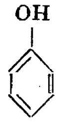
ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

Характеристика исходных продуктов и методы исследования высокомолекулярных соединений

Свойства, очистка и анализ исходных продуктов

Фенолы

Фенол



C_6H_6O

Молекулярный вес	94,11
Плотность ρ_4^{45}	1,0545
Показатель преломления n_D^{45}	1,54027
Температура плавления, °C	40,9
Температура кипения, °C	182,2; 100,1 (40 *мм рт. ст.*)

Бесцветные игольчатые кристаллы или сплавленная кристаллическая масса белого цвета. Под действием света и воздуха постепенно краснеет. Гигроскопичен, легко перегоняется с водяным паром. Примесь воды резко снижает температуру плавления фенола. При 15° С в 100 *г* воды растворяется 8,2 *г*; при нагревании выше 65° С смешивается с водой. Растворим в спирте, бензоле, эфире, хлороформе, диоксане, мало растворим в бензине. Слабая кислота с константой диссоциации $K^{25} = 1{,}3 \cdot 10^{-10}$. При растворении в водных растворах щелочей образует феноляты.

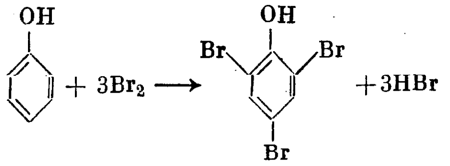
Фенол ядовит. При длительном действии на кожу даже разбавленные растворы его могут вызвать долго незаживающие поражения. Поэтому при измельчении фенола необходимо надевать резиновый фартук и перчатки, а лицо защищать маской из органического стекла. При попадании фенола на кожу его необходимо тщательно смыть тампоном, смоченным спиртом.

Перегонку фенола для очистки от примесей следует проводить в вытяжном шкафу, используя колбу Вюрца с низко припаянной отводной трубкой и воздушным холодильником.

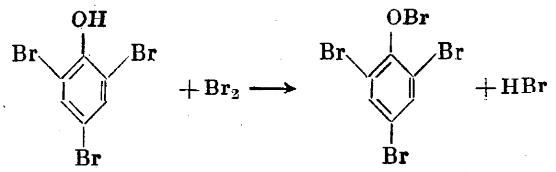
Количественное определение

Метод Коппешаара. Метод основан на способности брома замещать атомы водорода фенильного ядра в орто- и пара-положениях по отношению к гидроксилу с образованием трибромфенола. В качестве бромирующего реагента применяется раствор бромид-бромата калия, из которого при подкислении выделяется бром:

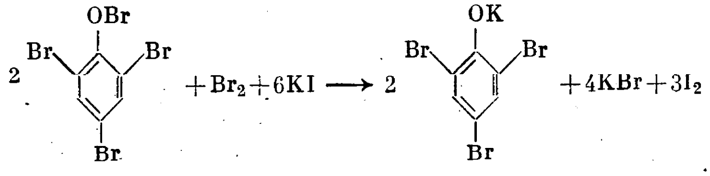
$$5KBr + KBrO_3 + 6HCl \longrightarrow 3Br_2 + 6KCl + 3H_2O$$



При выдержке в присутствии избытка свободного брома происходит замещение бромом водорода гидроксильной группы и образуется трибромфенолбромид:



При введении в реакционную смесь раствора иодистого калия свободный бром и бром, заместивший атом водорода гидроксильной группы, реагируют с иодистым калием, выделяя эквивалентное количество иода по уравнению:



Выделившийся иод оттитровывают 0,1 н. раствором тиосульфата натрия:

$$3I_2 + 6Na_2S_2O_3 \longrightarrow 6NaI + 3Na_2S_4O_6$$

Реактивы

KBr — $KBrO_3$, 0,1 н. раствор
HCl, $\rho = 1{,}19$
KI, 10% раствор
$Na_2S_2O_3$, 0,1 н. раствор
Крахмал, 1% раствор

Приборы

Стакан емкостью 50 *мл*
Конические колбы с пришлифованными пробками емкостью 250 *мл*
Мерная колба емкостью 500 *мл*
Пипетка емкостью 10 *мл*
Мерные цилиндры емкостью 10 *мл*

Примечание. 0,1 н. раствор бромид-бромата калия готовят растворением в 1 *л* дистиллированной воды 10,0 *г* KBr х. ч. и 2,8 *г* $KBrO_3$ х. ч.

Ход определения

Около 1 *г* фенола, взвешенного с точностью до 0,0002 *г*, растворяют в стакане емкостью 50 *мл* в небольшом количестве дистиллированной воды, количественно переносят раствор в мерную колбу и добавляют до метки дистиллированную воду. После тщательного

перемешивания из мерной колбы отбирают пипеткой 10 *мл* раствора, помещают в коническую колбу и добавляют 50 *мл* 0,1 н. раствора бромид-бромата калия и 5 *мл* концентрированной соляной кислоты. Колбу закрывают пробкой и после перемешивания содержимого выдерживают при комнатной температуре 10—15 *мин*. Затем добавляют 10 *мл* 10%-ного раствора KI (соляную кислоту и раствор KI вносят цилиндром) и через несколько минут выделившийся иод титруют 0,1 н. раствором $Na_2S_2O_3$, добавляя в конце титрования 5—6 капель крахмала.

Для анализа берут две пробы и параллельно проводят контрольный опыт, вводя вместо исследуемого раствора 10 *мл* дистиллированной воды. Из полученных результатов берут среднее значение.

Содержание фенола X (в %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2)\,F \cdot 0{,}001567 \cdot 500}{g \cdot 10} \cdot 100$$

где V_1 — объем 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;

V_2 — объем 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованного на титрование рабочей пробы, *мл*;

F — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$;

0,001567 — количество фенола, соответствующее 1 *мл* точно 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, *г*;

g — навеска фенола, *г*.

Примечание. Метод применим для анализа фенола, не содержащего способных бромироваться примесей.

Трикрезол (орто-, мета- и пара-изомеры)

$CH_3—C_6H_4—OH$	Молекулярный вес	108,13
	Плотность	1,03—1,05
C_7H_8O	Температура кипения, °С	185—210

Технический крезол (трикрезол) представляет собой смесь трех изомеров: 37—49% *м*-крезола, до 35% *о*-крезола и около 25% *п*-крезола. Трикрезол — темная маслянистая жидкость с сильным характерным запахом. Крезолы плохо растворяются даже в горячей воде, хорошо растворяются в спирте и эфире и в водных растворах щелочей с образованием фенолятов. Перегоняются с водяным паром.

Крезолы оказывают резкое раздражающее действие на кожу. Работу с крезолами следует проводить в вытяжном шкафу. Кожу при попадании на нее крезола необходимо тщательно протереть тампоном, смоченным спиртом. При работе с крезолами нельзя пользоваться газовой горелкой, нагревание следует вести электронагревательными приборами с закрытым обогревом.

Количественное определение

Так как разделить смесь изомеров, содержащихся в крезоле, из-за близких температур кипения практически невозможно, определяют суммарное содержание крезолов и различными методами — содержание отдельных изомеров. По полученным данным рассчитывают содержание изомеров в трикрезоле.

Определение суммарного содержания крезолов. Для определения суммарного содержания крезолов в техническом трикрезоле, используют метод бромирования. Анализ проводят по методике, описанной при количественном определении фенола. Результаты анализа могут быть рассчитаны на первичный фенол (см. стр. 8).

По результатам бромирования можно также рассчитать потенциальную реакционную способность трикрезола по отношению к формальдегиду, если результаты анализа выразить в виде средней функциональности смеси крезолов. Среднюю функциональность смеси Ф можно вычислить по формуле:

$$\Phi = \frac{(V_1 - V_2)\,F \cdot 0{,}008 \cdot 108{,}08}{g \cdot 80} = \frac{(V_1 - V_2)\,F \cdot 0{,}010808}{g}$$

где V_1 — объем 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;

V_2 — объем 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованного на титрование рабочей пробы, *мл*;

F — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$;

0,008 — количество брома, соответствующее 1 *мл* точно 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, *г*;

108,08 — молекулярный вес крезола;

80 — атомный вес брома;

g — навеска трикрезола, *г*.

Определение содержания *м*-крезола по методу Дитц и Цедивода. Метод основан на различной способности изомеров вступать в реакцию с бромом: *м*-крезол образует трибромсоединение, *о*- и *п*-крезолы — дибромсоединения.

Реактивы

NaOH, 1% раствор
KBr — $KBrO_3$, 0,1 н. раствор (приготовление см. на стр. 7)
HCl, ρ = 1,19
KI, 10% раствор
$Na_2S_2O_3$, 0,1 н. раствор
Крахмал, 1% раствор

Приборы

Стакан емкостью 250 *мл*
Мерная колба емкостью 250 *мл*
Пипетка емкостью 10 *мл*
Конические колбы с пришлифованными пробками емкостью 250 *мл*
Мерные цилиндры емкостью 10 и 100 *мл*

Ход определения

Около 1 *г* крезола, взвешенного с точностью до 0,0002 *г*, растворяют в стакане в 100 *мл* 1%-ного раствора NaOH. Раствор количественно переносят в мерную колбу емкостью 250 *мл* и добавляют дистиллированную воду до метки. После тщательного перемешивания

отбирают пипеткой 10 *мл* раствора, помещают в коническую колбу с пришлифованной пробкой емкостью 250 *мл* и прибавляют 50 *мл* 0,1 н. раствора бромид-бромата калия и 5 *мл* концентрированной соляной кислоты. Колбу закрывают пробкой и содержимое энергично перемешивают в течение 1 *мин*, затем добавляют 10 *мл* 10%-ного раствора KI (соляную кислоту и раствор KI вносят цилиндром) и выдерживают 1 *ч*. Выделившийся иод титруют 0,1 н. раствором $Na_2S_2O_3$ в присутствии крахмала.

Параллельно проводят контрольный опыт, приливая в колбу вместо исследуемого раствора 10 *мл* дистиллированной воды.

Количество брома, присоединившегося к смеси крезолов, X (в *г*) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2)\,F \cdot 0{,}008 \cdot 250}{2 \cdot 10} = (V_1 - V_2)\,F \cdot 0{,}1$$

Коэффициент 2 в знаменателе показывает, что лишь половина прореагировавшего брома присоединяется к крезолам, другая половина расходуется на образование HBr.

Если обозначить содержание *м*-крезола в навеске g через x, а содержание *о*- и *п*-крезолов через $y = g - x$, то можно написать равенство:

$$(V_1 - V_2)\,F \cdot 0{,}1 = \frac{380A + 280\,(g - x)}{108{,}08} = 0{,}74\,(2g + x)$$

Содержание *м*-крезола x (в %) можно рассчитать по формуле:

$$x = \frac{(V_1 - V_2)\,F \cdot 13{,}52}{g} - 200$$

где V_1 — объем 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;

V_2 — объем 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованного на титрование рабочей пробы, *мл*;

F — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$;

g — навеска, *г*.

Определение *о*- и *м*-крезолов по методу Сейдж и Флек. Метод основан на способности *м*- и *о*-крезолов вступать в реакцию конденсации с формальдегидом в присутствии щелочи с образованием смолы, *п*-крезол в условиях опыта остается в растворе.

Реактивы

NaOH, 10% раствор
Формальдегид, 40% раствор
HCl, $\rho = 1{,}19$
$AgNO_3$, 1% раствор

Приборы

Мерная колба емкостью 500 *мл*
Пипетка емкостью 10 *мл*
Конические колбы емкостью 100 *мл*
Холодильники шариковые
Тигли Гуча с колбой

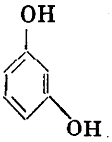
Ход определения

3—4 *г* испытуемого трикрезола, взвешенного с точностью до 0,0002 *г*, помещают в мерную колбу емкостью 500 *мл* и доливают до метки 10% водным раствором едкого натра. Затем 10 *мл* этого раствора переносят в коническую колбу емкостью 100 *мл*, добавляют 5 *мл* воды и 5 *мл* 40%-ного нейтрализованного раствора формальдегида.

Колбу соединяют с обратным холодильником и ставят на кипящую водяную баню ровно на 8 *мин*. После охлаждения в колбу добавляют при энергичном перемешивании 20 *мл* концентрированной соляной кислоты и выдерживают при комнатной температуре 2 *ч*. Смесь фильтруют через тигель Гуча, промывают смолу холодной дистиллированной водой до отрицательной реакции на ион хлора (проба с раствором $AgNO_3$), сушат 1 *ч* в термостате при 98—100° С, а затем в эксикаторе над серной кислотой до постоянной массы. Анализируют две пробы.

Суммарное содержание *о*- и *п*-крезолов в исследуемом трикрезоле равно массе полученной смолы, умноженной на 0,752.

Резорцин (м-диоксибензол)



$C_6H_6O_2$

Молекулярный вес	110,11
Плотность ρ_4^{15}	1,272
Температура плавления, °С	110,3
Температура кипения, °С	275,9; 152,0 (10 *мм рт. ст.*)

Бесцветные кристаллы со слабым специфическим запахом и сладковатым жгучим вкусом, краснеющие под действием света и влажного воздуха. Растворимость в 100 *г*: воды 147,3 *г* (12,5° С), 500 *г* (80° С); бензола 0,4 *г* (24° С). Легко растворим в метиловом и этиловом спиртах и эфире, почти нерастворим в хлороформе. Растворы в водных щелочах на воздухе темнеют. Очень слабая кислота с константой диссоциации $K^{18} = 3{,}6 \cdot 10^{-10}$.

При попадании на кожу резорцин может вызвать раздражение, поэтому его следует смыть тампоном, смоченным спиртом.

Для отделения от примесей резорцин можно перекристаллизовать из бензола.

Количественное определение

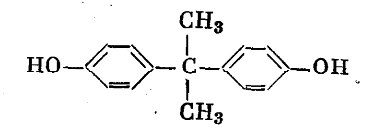
Для количественного определения резорцина пользуются методом бромирования. Реакции, проходящие в процессе анализа, описание методики определения и обозначения величин в расчетной формуле даны при анализе фенола по методу Коппешаара.

Содержание резорцина X (в %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2)F \cdot 0{,}001835 \cdot 100}{g}$$

где 0,001835 — количество резорцина, соответствующее 1 *мл* точно 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, *г*.

4,4'-Диоксидифенилпропан (дифенилолпропан, бисфенол А, диан)



$C_{15}H_{16}O_2$

Молекулярный вес	228,3
Плотность	1,25
Температура плавления, °C	155—157
Температура кипения, °C	250—252 (13 *мм рт. ст.*)

В чистом виде — белый кристаллический порошок, нерастворимый в воде и маслах. Растворяется в ацетоне, спирте, уксусноэтиловом эфире и глицерине.

При высокой температуре дифенилолпропан в виде пыли в воздухе взрывоопасен: нижний предел взрываемости 22,8 *г/м*^{3}. Обладает местным раздражающим действием. При попадании на кожу дифенилолпропан следует смыть тампоном, смоченным спиртом. Загрузку и взвешивание дифенилолпропана нельзя производить вблизи горящей газовой горелки.

Чистоту дифенилолпропана проверяют по температуре плавления; в случае необходимости продукт очищают перекристаллизацией.

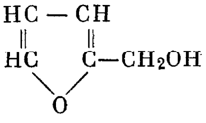
Очистка дифенилолпропана

1. Дифенилолпропан подвергают двойной перекристаллизации из 33%-ной уксусной кислоты (1 *г* из 6 *мл*). Первую перекристаллизацию проводят с применением активированного угля (1 *г* угля на 50 *г* дифенилолпропана) для удаления окрашивающих примесей. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, отмывают от кислых примесей водой, обрабатывают 0,3% раствором аммиака и снова промывают водой до нейтральной реакции. Промывную воду проверяют на присутствие фенола качественной реакцией с раствором гипохлорита натрия. Промывку прекращают, когда 20 *мл* промывной воды, смешанной с 0,5 *мл* 25%-ного раствора аммиака и 1,5 *мл* 0,1 н. раствора гипохлорита натрия, при кипячении не дают зеленоватого окрашивания. Дифенилолпропан сушат при 40—50° С (5—6 *ч*), затем при 70—80° С до постоянной массы.

2. Технический дифенилолпропан можно перекристаллизовать из хлорбензола в присутствии сорбентов (активированный уголь или лучше алюмогель) и воды. Раствор дифенилолпропана в хлорбензоле при нагревании отфильтровывают от нерастворимых примесей. Для удаления окрашивающих примесей раствор встряхивают в делительной воронке с сорбентом и после отделения от него промывают водой для удаления фенолов и примесей кислого характера. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и сушат. Перекристаллизацию проводят дважды.

Спирты

Фурфуриловый спирт (2-фурилкарбинол, 2-оксиметилфуран)



$C_5H_6O_2$

Молекулярный вес	98,10
Плотность ρ_4^{23}	1,1282
Показатель преломления n_D^{23}	1,4851
Температура плавления, °C	—14,6
Температура кипения, °C	170,0; 81 (20 *мм рт. ст.*); 71—73 (15 *мм рт. ст.*)

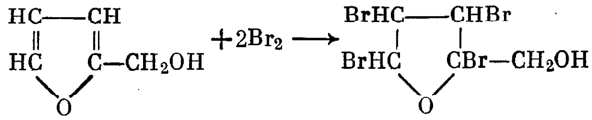
Бесцветная жидкость с характерным запахом и горьким вкусом. Смешивается с водой, хорошо растворяется в спирте и эфире. В присутствии кислот осмоляется.

С воздухом фурфуриловый спирт образует взрывоопасные смеси состава 1,8—16,3 объемн. %. Пары в больших концентрациях вызывают головокружение и тошноту. Работу с фурфуриловым спиртом следует проводить в вытяжном шкафу.

Фурфуриловый спирт очищают от примесей перегонкой в вакууме.

Количественное определение

Метод основан на способности фурфурилового спирта присоединять бром по реакции:



Иод, выделившийся при взаимодействии избытка брома с иодистым калием, оттитровывают раствором тиосульфата натрия:

$$Br_2 + 2KI \longrightarrow 2KBr + I_2$$

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

В качестве бромирующего раствора применяют раствор дибромпиридинсульфата.

Реактивы

Дибромпиридинсульфат, 0,1 н. раствор
Уксусная кислота ледяная
$Hg(OCOCH_3)_2$, 2,5% раствор в ледяной уксусной кислоте
KI, 30% водный раствор
$Na_2S_2O_3$, 0,1 н. раствор
Крахмал, 1% раствор

Приборы

Колба мерная емкостью 100 *мл*
Колбы конические с пришлифованными пробками емкостью 250 *мл*
Пипетка емкостью 10 *мл*
Капельница для взятия пробы
Мерные цилиндры емкостью 25 *мл*

Примечание. 1. Для приготовления 0,1 н. раствора дибромпиридинсульфата в три конические колбы емкостью 250 *мл* наливают по 40 *мл* ледяной уксусной кислоты. В первую колбу добавляют 16,0 ± 0,2 *г* сухого чистого пиридина и смесь охлаждают; во вторую — 20 ± 0,2 *г* концентрированной серной кислоты (ρ = 1,84) и смесь также охлаждают. Оба охлажденных раствора смешивают. В третью колбу приливают 16,0 ± 0,2 *г* брома и после охлаждения содержание третьей колбы вливают в ранее полученную смесь и разбавляют до 2000 *мл* ледяной уксусной кислотой. Раствор хранят в темной склянке с автоматической бюреткой.

2. 2,5% раствор уксуснокислой ртути приготовляют растворением 25 *г* соли ртути в 1 *л* ледяной уксусной кислоты.

Ход определения

0,15—0,20 *г* фурфурилового спирта, взвешенного с точностью до 0,0002 *г*, растворяют в мерной колбе в 20 *мл* дистиллированной воды и добавляют до метки ледяную уксусную кислоту. В коническую колбу наливают 10 *мл* тщательно перемешанного раствора и добавляют 50 *мл* раствора дибромпиридинсульфата. Закрытую пробкой колбу оставляют на 1 *ч* в темноте. После этого в колбу добавляют 15 *мл* раствора KI, перемешивают и титруют выделившийся иод раствором $Na_2S_2O_3$, добавляя в конце титрования крахмал.

Анализируют две пробы и параллельно проводят контрольный опыт, вводя вместо исследуемого раствора 10 *мл* 80%-ной уксусной кислоты. Из полученных результатов принимают среднее значение.

Если в коническую колбу после введения дибромпиридинсульфата добавить 20 *мл* раствора уксуснокислой ртути, бромирование проходит в течение 10 *мин*.

Содержание фурфурилового спирта X (в %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2)\,F \cdot 0{,}0024525 \cdot 10 \cdot 100}{g}$$

где V_1 — объем 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;

V_2 — объем 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованного на титрование рабочей пробы, *мл*;

F — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$;

0,0024525 — количество фурфурилового спирта, соответствующее 1 *мл* точно 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, *г*;

g — навеска фурфурилового спирта, *г*.

Этиленгликоль (гликоль)

	Молекулярный вес	62,07
	Плотность, ρ_4^{15}	1,1171
CH_2OH	Показатель преломления n_D^{20}	1,4341
|	Температура плавления, °C	—15,6
CH_2OH	Температура кипения, °C	197,8; 105,8 (20 *мм рт. ст.*); 96—98 (14 *мм рт. ст.*)
$C_2H_6O_2$		

Бесцветная сиропообразная жидкость сладкого вкуса без запаха. Гигроскопичен. Смешивается с водой, ацетоном, низшими спиртами, глицерином, ледяной уксусной кислотой, пиридином и фурфуролом. Мало растворим в эфире (в 100 *г* — 1 *г*), не растворяется в бензоле, хлороформе, четыреххлористом углероде.

Этиленгликоль очищают перегонкой в вакууме.

Количественное определение

Бихроматный метод. Основан на окислении этиленгликоля в кислом растворе бихроматом калия с образованием двуокиси углерода и воды:

$$3\begin{array}{l}CH_2OH\\ |\\ CH_2OH\end{array} + 5K_2Cr_2O_7 + 20H_2SO_4 \longrightarrow 6CO_2 + 5K_2SO_4 + 5Cr_2(SO_4)_3 + 29H_2O$$

Избыток бихромата калия реагирует с иодистым калием, выделяя иод, который оттитровывают 0,1 н. раствором тиосульфата натрия:

$$K_2Cr_2O_7 + 6KI + 7H_2SO_4 \longrightarrow 4K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O + 3I_2$$

$$3I_2 + 6Na_2S_2O_3 \longrightarrow 6NaI + 3Na_2S_4O_6$$

Реактивы	Приборы
$K_2Cr_2O_7$, раствор	Колбы мерные емкостью 500 *мл*
H_2SO_4, $\rho = 1{,}25$	Пипетки емкостью 25 и 50 *мл*
KI, 10% раствор	Колбы конические емкостью 250 *мл*
$Na_2S_2O_3$, 0,1 н. раствор	Воронки
Крахмал, 1% раствор	Цилиндры мерные емкостью 50 и 25 *мл*
	Колбы конические с пришлифованными пробками емкостью 750 *мл*

Примечание. Для приготовления раствора бихромата калия 76 *г* $K_2Cr_2O_7$ х. ч., высушенного при 110—120° С, растворяют в 250 *мл* дистиллированной воды, добавляют 150 *мл* концентрированной серной кислоты и доводят объем дистиллированной водой до 1 *л*.

Ход определения

Около 2 *г* этиленгликоля, взвешенного с точностью до 0,0002 *г*, помещают в мерную колбу емкостью 500 *мл*, растворяют в дистиллированной воде и добавляют воду до метки. 25 *мл* хорошо перемешанного раствора пипеткой вносят в коническую колбу емкостью 250 *мл*, добавляют пипеткой 25 *мл* раствора $K_2Cr_2O_7$ и цилиндром 50 *мл* H_2SO_4. Смесь нагревают на кипящей водяной бане в колбе, закрытой вставленной в нее воронкой в течение 2 *ч*.

После охлаждения содержимое колбы количественно переносят во вторую мерную колбу, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. 50 *мл* этого раствора переносят пипеткой в колбу емкостью 750 *мл*, добавляют цилиндром 20 *мл* раствора KI и закрывают колбу пробкой. Через 5 *мин* смесь разбавляют 400—500 *мл* воды и титруют выделившийся иод раствором $Na_2S_2O_3$, добавляя в конце титрования крахмал.

Анализируют две пробы. Одновременно проводят контрольный опыт в тех же условиях, добавляя вместо исследуемого раствора гликоля 25 *мл* дистиллированной воды. Из полученных результатов принимают среднее значение.

Содержание этиленгликоля X (в %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) F \cdot 0{,}0006207 \cdot 20 \cdot 10 \cdot 100}{g}$$

где V_1 — объем 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;

V_2 — объем 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованного на титрование рабочей пробы, *мл*;

F — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$;

0,0006207 — количество этиленгликоля, соответствующее 1 *мл* точно 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, *г*;

g — навеска этиленгликоля, *г*.

Примечание. Содержание этиленгликоля (навеска ~0,3 *г*) можно также определять методом ацетилирования (см. Определение диэтиленгликоля). Содержание этиленгликоля X (в %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) F \cdot 0{,}03104 \cdot 100}{g}$$

Диэтиленгликоль

$HOCH_2—CH_2—O—CH_2—CH_2OH$ $C_4H_{10}O_3$

Молекулярный вес	106,12
Плотность ρ_4^{20}	1,118
Показатель преломления n_D^{20}	1,4475
Температура плавления, °C	—6,5
Температура кипения, °C	244,8; 133 (14 *мм рт. ст.*)

Бесцветная вязкая жидкость без запаха жгуче-сладкого вкуса. Гигроскопичен, смешивается с водой, спиртом, ацетоном и этиленгликолем. Растворим в эфире, нерастворим в бензоле, хлороформе, четыреххлористом углероде.

Диэтиленгликоль очищают перегонкой в вакууме.

Количественное определение

Содержание диэтиленгликоля определяют методом ацетилирования:

$$HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH + 2(CH_3CO)_2O \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3OCOCH_2CH_2OCH_2CH_2OCOCH_3 + 2CH_3COOH$$

Избыток уксусного ангидрида и выделившуюся кислоту оттитровывают щелочью

$$n\,(CH_3CO)_2O + mCH_3COOH + (2n+m)\,NaOH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow (2n+m)\,CH_3COONa + (n+m)\,H_2O$$

Реакцию ацетилирования проводят в среде пиридина, который связывает выделяющуюся уксусную кислоту и предотвращает гидролиз полученного сложного эфира. Для гидролиза образовавшейся соли перед титрованием добавляют воду.

Реактивы	Приборы
Ацетилирующая смесь	Колбы круглодонные с пришлифованными шариковыми холодильниками емкостью 300 *мл*
$NaOH$, 1 н. раствор	Пипетка емкостью 10 *мл*
Фенолфталеин, 1% спиртовый раствор	

Примечание. Для приготовления ацетилирующей смеси 450 *мл* свежеперегнанного пиридина (см. стр. 45) смешивают с 250 *мл* свежеперегнанного уксусного ангидрида и хранят в темной склянке.

Ход определения

В колбу помещают 0,4—0,5 *г* диэтиленгликоля, взвешенного с точностью до 0,0002 *г*, и приливают пипеткой 10 *мл* ацетилирующей смеси. Колбу закрывают холодильником и содержимое колбы нагревают на закрытой плитке или песчаной бане при легком кипении в течение 20 *мин*. После охлаждения через верх холодильника в колбу приливают 100 *мл* дистиллированной воды и содержимое колбы титруют 1 н. раствором $NaOH$ в присутствии фенолфталеина до появления устойчивой слабо-розовой окраски.

Анализируют две пробы, параллельно проводят в тех же условиях контрольный опыт. Из полученных результатов принимают среднее значение.

Содержание диэтиленгликоля X (в %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2)\,F \cdot 0{,}05306 \cdot 100}{g}$$

где V_1 — объем 1 н. раствора $NaOH$, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;

V_2 — объем 1 н. раствора $NaOH$, израсходованного на титрование рабочей пробы, *мл*;

F — поправочный коэффициент 1 н. раствора $NaOH$;

0,05306 — количество диэтиленгликоля, соответствующее 1 *мл* точно 1 н. раствора $NaOH$, *г*;

g — навеска диэтиленгликоля, *г*.

Глицерин

$HOCH_2—CH(OH)—CH_2OH$ $C_3H_8O_3$

Молекулярный вес	92,09
Плотность ρ_4^{20}	1,2604
Показатель преломления n_D^{20}	1,47399
Температура плавления, °С	17,9
Температура кипения, °С	290 (с разл.); 182 (14 *мм рт. ст.*); 166 (9 *мм рт. ст.*)

Прозрачная бесцветная очень вязкая жидкость без запаха со сладким вкусом. Гигроскопичен, смешивается с водой и спиртом, слабо растворяется в эфире, нерастворим в хлороформе и бензоле. Легко растворяет многие органические и неорганические соединения, щелочи, соли.

Технический продукт содержит воду, органические кислоты, неорганические вещества и др. От примесей глицерин очищается перегонкой в вакууме.

Количественное определение

Бихроматный метод. Метод основан на способности глицерина окисляться смесью бихромата калия и серной кислоты до двуокиси углерода и воды:

$$3HOCH_2CHOHCH_2OH + 7K_2Cr_2O_7 + 28H_2SO_4 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 9CO_2 + 7Cr_2(SO_4)_3 + 7K_2SO_4 + 40H_2O$$

Избыток окислителя выделяет из иодистого калия иод, который оттитровывают тиосульфатом натрия:

$$K_2Cr_2O_7 + 14HCl + 6KI \longrightarrow 8KCl + 2CrCl_3 + 7H_2O + 3I_2$$
$$3I_2 + 6Na_2S_2O_3 \longrightarrow 6NaI + 3Na_2S_4O_6$$

Так как в глицерине обычно содержатся способные окисляться органические и неорганические примеси, перед анализом их необходимо удалить и пробу предварительно нейтрализовать. Хлориды и альдегиды удаляют добавкой карбоната серебра, органические кислоты — ацетата свинца. Избыток свинца перед окислением связывают серной кислотой.

Реактивы

$K_2Cr_2O_7$, раствор (приготовление см. на стр. 15)
CH_3COOH, 0,5 н. раствор
$NaOH$, 0,1 н. раствор
Ag_2CO_3
$Pb(OH)OOCCH_3$, раствор
H_2SO_4, 30% раствор
$NaCl$, 10% раствор
KI, 10% раствор
HCl, 20% раствор
$Na_2S_2O_3$, 0,1 н. раствор
Крахмал, 1% раствор

Приборы

Колбы мерные емкостью 250 и 500 *мл*
Пипетка градуированная емкостью 1 *мл*
Колбы конические емкостью 250 и 500 *мл*
Стаканы емкостью 50 *мл*
Пипетка емкостью 25 и 50 *мл*
Цилиндры мерные емкостью 25 и 50 *мл*
Стеклянные фильтры

Примечание. 1. Для приготовления углекислого серебра к 140 *мл* 0,5%-ного раствора $AgNO_3$ приливают 5 *мл* 1 н. раствора Na_2CO_3. Осадок Ag_2CO_3 промывают 3 раза декантацией водой. Препарат готовят перед употреблением.

2. Для приготовления раствора основного ацетата свинца 1 *л* 10%-ного раствора $Pb(CH_3COO)_2$ кипятят в течение 1 *ч* со 100 *г* свинцового глета PbO, добавляя все время воду до постоянного объема. Раствор фильтруют и хранят в условиях, исключающих попадание двуокиси углерода.

Ход определения

Около 0,2 *г* глицерина, взвешенного с точностью до 0,0002 *г*, помещают в мерную колбу емкостью 250 *мл*, добавляют 10 *мл* дистиллированной воды и нейтрализуют уксусной кислотой или щелочью в зависимости от pH. Затем приливают 50 *мл* дистиллированной воды и добавляют приготовленное перед анализом углекислое серебро. Колбу выдерживают 15 *мин*, периодически встряхивая, а затем по каплям при перемешивании приливают раствор $Pb(OH)OOCCH_3$ до тех пор, пока капля его не перестанет вызывать появление осадка.

Затем в колбу добавляют дистиллированную воду до метки и, чтобы компенсировать объем осадка, на каждые 10 *мл* прибавленного раствора $Pb(OH)OOCCH_3$ — по 0,15 *мл* дистиллированной воды. Содержимое колбы перемешивают и через 10 *мин* фильтруют через сухой фильтр. Первую мутную порцию фильтрата (15—25 *мл*) отбрасывают, после чего 25 *мл* прозрачного раствора пипеткой переносят в коническую колбу емкостью 250 *мл*, осаждают избыток солей свинца и серебра несколькими каплями H_2SO_4 и раствора NaCl, добавляют пипеткой 25 *мл* раствора $K_2Cr_2O_7$ и цилиндром 50 *мл* H_2SO_4. Колбу накрывают маленьким стаканчиком и помещают на 2 *ч* в кипящую водяную баню.

После охлаждения содержимое колбы количественно переносят в мерную колбу емкостью 500 *мл* и добавляют до метки дистиллированную воду. Из мерной колбы пипеткой переносят 50 *мл* тщательно перемешанного раствора в коническую колбу емкостью 500 *мл*, приливают 50 *мл* дистиллированной воды, 20 *мл* раствора KI и 20 *мл* HCl. Колбу закрывают пробкой, содержимое перемешивают и через 5 *мин* выделившийся иод титруют раствором $Na_2S_2O_3$, добавляя к концу титрования крахмал.

Анализируют две пробы. В тех же условиях проводят контрольный опыт без навески глицерина.

Содержание глицерина X (в %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) F \cdot 0{,}0006578 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 100}{g}$$

где V_1 — объем 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;

V_2 — объем 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованного на титрование рабочей пробы, *мл*;

F — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$;

0,0006578 — количество глицерина, соответствующее 1 *мл* точно 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$;

g — навеска глицерина, *г*.

Периодатный метод. Метод основан на окислении глицерина периодатом натрия и определении количества выделившейся в результате окисления муравьиной кислоты:

$$HOCH_2CH(OH)CH_2OH + NaIO_4 \longrightarrow 2HCHO + HCOOH + NaIO_3 + H_2O$$

$$HCOOH + NaOH \longrightarrow HCOONa + H_2O$$

Реактивы

$NaIO_4$, раствор
NaOH, 0,125 н. раствор
Этиленгликоль, 50% водный раствор
Универсальный индикатор

Приборы

Колбы конические емкостью 500 *м*
Мерный цилиндр емкостью 50 *мл*
Пипетка емкостью 50 *мл*

Примечание. Для приготовления раствора периодата натрия 60 *г* $NaIO_4$ х. ч. растворяют в дистиллированной воде, содержащей 120 *мл* 0,1 н. раствора H_2SO_4 и доводят объем до 1 *л*.

Ход определения

0,3—0,4 *г* глицерина, взвешенного с точностью до 0,0002 *г*, помещают в колбу и приливают 50 *мл* дистиллированной воды. Добавляя по каплям раствор NaOH, доводят pH раствора до 8,1 ± 0,1 (по универсальному индикатору), после чего добавляют пипеткой 50 *мл* раствора $NaIO_4$. Полученную смесь выдерживают при комнатной температуре в течение 30 *мин*, добавляют 10 *мл* раствора этиленгликоля и еще через 20 *мин* титруют раствором NaOH до pH = 8,1 ± ± 0,1 (по универсальному индикатору).

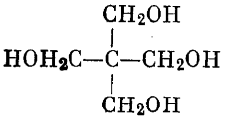
Анализируют две пробы. Одновременно в тех же условиях проводят контрольный опыт, вводя вместо раствора глицерина 50 *мл* дистиллированной воды. Контрольную пробу титруют до pH = 6,5 ± ± 0,1.

Содержание глицерина *X* (в %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2)\,F \cdot 0{,}01151 \cdot 100}{g}$$

где V_1 — объем 0,125 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;
V_2 — объем 0,125 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование рабочей пробы, *мл*;
F — поправочный коэффициент 0,125 н. раствора NaOH;
0,01151 — количество глицерина, соответствующее 1 *мл* точно 0,125 н. раствора NaOH, *г*;
g — навеска глицерина, *г*.

Пентаэритрит



$C_5H_{12}O_4$

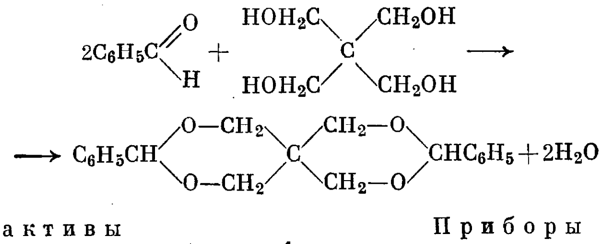
Молекулярный вес	136,15
Температура плавления, °C	262
Температура кипения, °C . .	276 (30 *мм рт. ст.*)

Бесцветные призматические кристаллы. Хорошо растворяется в воде, весьма трудно — в спирте. Нерастворим в эфире и углеводородах.

В качестве примесей пентаэритрит обычно содержит различные продукты конденсации, главным образом, дипентаэритрит. Пентаэритрит очищают перекристаллизацией из воды.

Количественное определение

Метод Крафта. *Метод основан на взаимодействии пентаэритрита* с бензойным альдегидом, в результате которого в кислой среде образуется дибензальпентаэритрит:



Реактивы

Бензальдегид, свежеперегнанный
Этиловый спирт-ректификат
HCl, $\rho = 1{,}19$

Приборы

Колбы конические с пришлифованными пробками емкостью 100 *мл*
Мерный цилиндр емкостью 10 *мл*
Пипетки емкостью 2 и 5 *мл*
Фильтры Шотта
Колба Бунзена

Ход определения

Около 0,5 *г* пентаэритрита, взвешенного с точностью до 0,0002 *г*, растворяют в 10 *мл* дистиллированной воды, добавляют в колбу 10 *мл* этилового спирта, 2 *мл* концентрированной соляной кислоты и 2—2,5 *мл* бензойного альдегида. Смесь перемешивают и выдерживают 24 *ч* при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы отфильтровывают на фильтре Шотта, промывают холодной водой до нейтральной реакции и сушат в термостате при 105—110° С.

Анализируют две пробы и из полученных результатов принимают среднее значение.

Содержание пентаэритрита X (в %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(G + 0{,}0377) \cdot 0{,}4539 \cdot 100}{g}$$

где G — количество дибензальпентаэритрита, *г*;
0,4539 — количество пентаэритрита, соответствующее 1 *г* дибензальпентаэритрита, *г*;
0,0377 — поправочный коэффициент на растворимость дибензальпентаэритрита;
g — навеска пентаэритрита, *г*.

Примечание. 1. В применяемой смеси воды, этилового спирта и соляной кислоты дибензальпентаэритрит частично растворяется. Если пренебречь поправочным коэффициентом 0,0377, то результат получается заниженным в среднем на 2,5%.

2. Этим методом можно определять пентаэритрит как чистый, так и загрязненный дипентаэритритом и другими продуктами конденсации пентаэритрита.

Метод ацетилирования. Методом ацетилирования можно определить содержание гидроксильных групп в пентаэритрите, которые

при взаимодействии с уксусным ангидридом превращаются в сложноэфирные:

$$C(CH_2OH)_4 + 4(CH_3CO)_2O \longrightarrow C(CH_2OOCCH_3)_4 + 4CH_3COOH$$

Выделившуюся уксусную кислоту и непрореагировавший уксусный ангидрид оттитровывают щелочью.

Реактивы	Приборы
Ацетилирующая смесь (приготовление см. на стр. 17)	Колбы круглодонные с пришлифованными холодильниками емкостью 250 *мл*
NaOH, 1 н. раствор	Пипетка емкостью 10 *мл*
Фенолфталеин, 1% спиртовый раствор	Мерный цилиндр емкостью 50 *мл*

Ход определения

Около 0,3 *г* пентаэритрита, взвешенного с точностью до 0,0002 *г*, помещают в колбу, приливают пипеткой 10 *мл* ацетилирующей смеси и нагревают с обратным холодильником в течение 30 *мин* при легком кипении. Затем через верх холодильника добавляют 50 *мл* дистиллированной воды, охлаждают до комнатной температуры и титруют раствором NaOH в присутствии фенолфталеина до появления неисчезающей розовой окраски.

Анализируют две пробы. Параллельно в тех же условиях проводят контрольный опыт без навески.

Содержание пентаэритрита X (в %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2)\,F \cdot 0{,}03404 \cdot 100}{g}$$

где V_1 — объем 1 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;

V_2 — объем 1 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование рабочей пробы, *мл*;

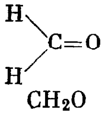
F — поправочный коэффициент 1 н. раствора NaOH;

0,03404 — количество пентаэритрита, соответствующее 1 *мл* точно 1 н. раствора NaOH, *г*;

g — навеска пентаэритрита, *г*.

Альдегиды и кетоны

Формальдегид (муравьиный альдегид)



CH_2O

Молекулярный вес	30,023
Плотность ρ^{-20}	0,8153
Температура плавления, °С	−118
Температура кипения, °С	−19,2

Газ со своеобразным запахом, легко растворимый в воде и водном растворе метилового спирта. Получается и применяется в виде водного раствора — формалина, содержащего около 40 *г* формальдегида

в 100 *мл* воды. Смешивается с водой и спиртом. В водных растворах формальдегид находится почти исключительно в гидратированной форме — в виде метиленгликоля:

$$CH_2O + H_2O \rightleftarrows HOCH_2OH$$

Формальдегид в водных растворах любой концентрации склонен к уплотнению с образованием полиоксиметиленгликолей:

$$HOCH_2OH + HOCH_2OH \rightleftarrows HOCH_2OCH_2OH + H_2O$$

$$HOCH_2OCH_2OH + nHOCH_2OH \rightleftarrows HO(CH_2O)_{n+1}CH_2OH + nH_2O$$

где $n = 3 \div 4$.

Между мономерной и полимерной формами существует равновесие, зависящее от концентрации формальдегида в растворе и температуры.

При длительном хранении, низкой температуре и высокой концентрации формальдегида из формалина выпадает полимер — параформ, представляющий собой смесь полиоксиметиленгликолей с $n = 8 \div 100$, который способен при нагревании расщепляться до метиленгликоля и растворяться в формалине.

Выпадение полимера замедляется при добавлении в раствор *метилового спирта, который образует монометиловые эфиры полиоксиметиленгликолей* и препятствует дальнейшему росту молекул полимера.

Формалин всегда содержит немного муравьиной кислоты, количество которой увеличивается со временем вследствие окисления формальдегида.

Формальдегид сильно действует на слизистые оболочки и дыхательные пути, вызывает раздражение кожи. Присутствие в формалине метилового спирта может оказать вредное действие на центральную нервную систему и зрение. Работу с формальдегидом следует проводить в вытяжном шкафу. Заполнение пипетки формалином необходимо производить только с помощью резиновой груши. При попадании формалина на кожу или слизистые оболочки следует промыть их водой, 2% раствором соды и снова водой.

Количественное определение

Для количественного определения большинства альдегидов можно применять методы оксимирования, сульфитный, иодометрический и др.

Метод оксимирования. Метод основан на способности альдегидов реагировать с солянокислым или сернокислым гидроксиламином с образованием оксимов. При этом выделяется эквимолекулярное альдегиду количество кислоты, которую оттитровывают щелочью:

$$R{-}C{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}} + NH_2OH \cdot HCl \longrightarrow R{-}C{\overset{NOH}{\underset{H}{\lessgtr}}} + H_2O + HCl$$

Анализ растворимых в воде альдегидов проводят в водных растворах; анализ нерастворимых в воде альдегидов — в спиртовых или спирто-водных растворах. В качестве индикатора при титровании выделившейся кислоты применяют бромфеноловый синий. Медленно реагирующие альдегиды требуют длительной выдержки до титрования кислоты.

Из уравнений реакций следует, что на 1 *моль* альдегида расходуется 1 *моль* щелочи и, следовательно, 1 *мл* 0,5 н. раствора щелочи расходуется на K граммов альдегида:

$$K = \frac{M \cdot 0{,}5}{1000}$$

где M — молекулярный вес альдегида.

Ниже приведены значения K (в *г*) для некоторых альдегидов:

Формальдегид	0,015
Ацетальдегид	0,022
Масляный альдегид	0,036
Бензальдегид	0,05306
Фурфурол	0,048

Реактивы

Солянокислый (сернокислый) гидроксиламин, 1 н. водный или спиртовый раствор

NaOH, 0,5 н. раствор

Бромфеноловый синий, 0,1% раствор

Приборы

Колбы конические с пришлифованными пробками емкостью 250 *мл*

Пипетка емкостью 20 *мл*

Цилиндр мерный емкостью 100 *мл*

Капельница или пипетка Лунге — Рея

Примечание. 1. 1 н. раствор солянокислого гидроксиламина готовят растворением 70 *г* реактива в 1 *л* воды или спирта; 1 н. раствор сернокислого гидроксиламина — растворением 82 *г* реактива в 1 *л* воды или спирта.

2. 0,1% раствор бромфенолового синего готовят растворением 0,1 *г* индикатора в 100 *мл* 30%-ного спирта.

Ход определения

В коническую колбу вносят пипеткой 20 *мл* раствора солянокислого гидроксиламина и взвешенную с точностью до 0,0002 *г* навеску (0,3—0,5 *г*) анализируемого альдегида, который предварительно нейтрализуют по бромфеноловому синему *. Колбу закрывают пробкой, содержимое колбы перемешивают и выдерживают 30—60 *мин* (в зависимости от природы анализируемого альдегида). Затем в колбу приливают 100 *мл* дистиллированной воды и выделившуюся кислоту титруют раствором едкого натра.

Для анализа берут две пробы; параллельно проводят контрольный опыт без навески альдегида. При титровании окраску анализируемых проб доводят до окраски контрольной пробы. Из полученных результатов принимают среднее значение.

* При анализе ацетальдегида его навеску берут в колбу с раствором гидроксиламина, предварительно взвешенную с точностью до 0,0002 *г*. Навески менее летучих альдегидов можно брать по разности весов, пользуясь капельницей или пипеткой Лунге — Рея.

Содержание альдегида X (в %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) FK \cdot 100}{g}$$

где V_1 — объем 0,5 н. раствора NaOH, затраченного на титрование рабочей пробы, *мл*;

V_2 — объем 0,5 н. раствора NaOH, затраченного на титрование контрольной пробы, *мл*;

F — поправочный коэффициент 0,5 н. раствора NaOH;

K — количество альдегида, соответствующее 1 *мл* точно 0,5 н. раствора NaOH, *г*;

g — навеска альдегида, *г*.

Примечание. 1. Для определения объемного содержания формальдегида в формалине 3—5 *мл* формалина, отмеренного микробюреткой, помещают в мерную колбу емкостью 100 *мл* и доводят дистиллированной водой до метки. Для анализа берут две пробы по 10 *мл* раствора. Анализ проводят по описанной выше методике.

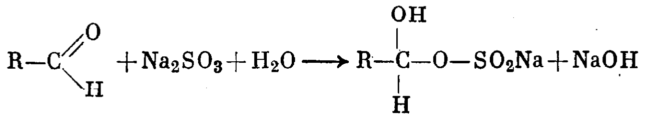
Содержание формальдегида X (в объемн. %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) FK \cdot 100 \cdot 100}{a \cdot 10}$$

где a — объем формалина, взятого для анализа, *мл*.

2. Описанный метод можно применять для количественного определения формальдегида в присутствии смолы для контроля реакционной смеси. Если в реакционной смеси содержится фенол, пробу сначала разбавляют 10—20 *мл* метилового спирта.

Сульфитный метод (метод Лемме). Метод основан на способности альдегидов при взаимодействии с сульфитом натрия давать бисульфитное соединение и выделять эквивалентное количество щелочи:



По количеству кислоты, затраченной на титрование щелочи, рассчитывают содержание альдегида.

Реактивы	Приборы
Na_2SO_3, 25% свежеприготовленный раствор	Колбы конические, емкостью 250 *мл*
HCl, 0,5 н. раствор	Капельница или пипетка Лунге — Рея
Фенолфталеин, 1% спиртовой раствор	

Примечание. Раствор Na_2SO_3 приготовляют растворением 25 *г* $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ в 100 *мл* воды.

Ход определения

В коническую колбу приливают из бюретки 50 *мл* раствора Na_2SO_3 и отвешивают с точностью до 0,0002 *г* 1 *г* предварительно

нейтрализованного альдегида *. Содержимое колбы перемешивают, добавляют 3—5 капель фенолфталеина и титруют выделившуюся щелочь раствором соляной кислоты.

Анализируют две пробы, параллельно проводят контрольный опыт без навески альдегида. Из полученных результатов берут среднее значение.

Содержание альдегида X (в %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) FK \cdot 100}{g}$$

где V_1 — объем 0,5 н. раствора HCl, затраченного на титрование рабочей пробы, *мл*;

V_2 — объем 0,5 н. раствора HCl, затраченного на титрование контрольной пробы, *мл*;

F — поправочный коэффициент 0,5 н. раствора HCl;

K — количество альдегида, соответствующее 1 *мл* точно 0,5 н. раствора HCl, *г*;

g — навеска альдегида, *г*.

Примечание. Сульфитный метод не пригоден для определения фурфурола.

Иодометрический метод (Метод Ромийна). Метод основан на способности иода в щелочной среде количественно окислять альдегид в соответствующую кислоту; избыток иода оттитровывают раствором тиосульфата натрия:

$$3I_2 + 6NaOH \longrightarrow NaIO_3 + 5NaI + 3H_2O$$

$$3CH_2O + NaIO_3 + 3NaOH \longrightarrow 3HCOONa + NaI + 3H_2O$$

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

Из уравнений реакций следует, что на 1 *моль* альдегида расходуется 2 *моль* тиосульфата натрия и что 1 *мл* 0,1 н. раствора тиосульфата натрия расходуется на 0,1 K граммов альдегида (см. Метод оксимирования).

Реактивы	Приборы
Иод, 0,1 н. раствор	Колба мерная емкостью 250 *мл*
NaOH, 1 н. раствор	Колбы конические с пришлифованными пробками емкостью 250 *мл*
HCl, 1 н. раствор	Пипетка емкостью 5 или 10 *мл*
$Na_2S_2O_3$, 0,1 н. раствор	Мерные цилиндры емкостью 50 *мл*
Крахмал, 1% раствор	

Примечание. Для приготовления 0,1 н. раствора иода в мерной колбе емкостью 1 *л* растворяют 20—25 *г* KI х. ч. в 150 *мл* дистиллированной воды и добавляют 12,7 *г* иода х. ч. После растворения объем доводят дистиллированной водой до метки.

---

* При анализе ацетальдегида навеску берут в колбу с раствором сульфита натрия, предварительно взвешенного с точностью до 0,0002 *г*. Навески менее летучих альдегидов можно брать по разности весов, пользуясь капельницей или пипеткой Лунге — Роя.

Ход определения

1 *мл* предварительно нейтрализованного раствора альдегида, отмеренного при помощи микробюретки, вносят в мерную колбу, взвешивают с точностью до 0,0002 *г*, приливают дистиллированную воду до метки и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой 5 или 10 *мл* раствора, вносят в коническую колбу и добавляют 20 *мл* раствора щелочи, и в зависимости от объема взятой пробы 20—30 *мл* раствора иода.

Растворы щелочи и кислоты отмеряют цилиндром, раствор иода наливают из бюретки.

Колбу закрывают пробкой, содержимое колбы перемешивают и оставляют на 15 *мин*. Затем добавляют 30 *мл* раствора HCl и титруют выделившийся иод раствором $Na_2S_2O_3$ в присутствии крахмала, добавляемого в конце титрования, до исчезновения синей окраски.

Анализируют две пробы. Одновременно в тех же условиях проводят контрольный опыт, вводя вместо анализируемого раствора альдегида 5 или 10 *мл* дистиллированной воды. Из полученных результатов принимают для расчета среднее значение.

Содержание альдегида X (в вес. %) и Y (в объемн. %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2)\,FK \cdot 250 \cdot 100}{g \cdot 5\ (\text{или } 10)}$$

$$Y = \frac{(V_1 - V_2)\,FK \cdot 250 \cdot 100}{1 \cdot 5\ (\text{или } 10)}$$

где V_1 — объем 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;

V_2 — объем 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованного на титрование рабочей пробы, *мл*;

F — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$;

K — количество альдегида, соответствующее 1 *мл* точно 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, *г*;

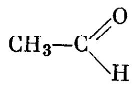
g — навеска альдегида, *г*.

Примечание. 1. Описанным методом нельзя пользоваться, если альдегид содержит вещества, легко вступающие в реакцию с иодом (спирт, ацетон).

2. Метод наиболее распространен для определения формальдегида в очень разбавленных растворах, а также для анализа твердых полимеров формальдегида.

3. Навеску ацетальдегида (0,3—0,5 *г*) следует брать в колбу с водой, предварительно взвешенную с точностью до 0,0002 *г*.

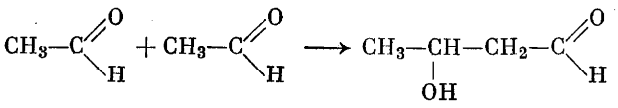
Ацетальдегид (уксусный альдегид)



C_2H_4O

Молекулярный вес	44,05
Плотность ρ_4^{18}	0,783
Показатель преломления n_D^{20}	1,3392
Температура плавления, °C	—123,5
Температура кипения, °C	20,2

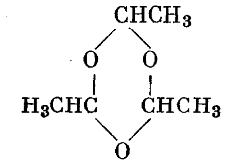
Бесцветная, легко подвижная жидкость с резким характерным запахом. Смешивается с водой, спиртом, эфиром, хлороформом. Водный раствор расслаивается при добавлении твердого хлористого кальция. В присутствии воздуха и влаги медленно окисляется в уксусную кислоту. При действии щелочи происходит альдольная конденсация:



Ацетальдегид очень летуч. *С воздухом образует взрывоопасные смеси* состава 3,97—57 объемн. %. Вызывает раздражение слизистых оболочек глаз и верхних дыхательных путей. Работу со значительными количествами ацетальдегида необходимо проводить в вытяжном шкафу.

Количественное определение ацетальдегида может быть проведено методами оксимирования, сульфитным и иодометрическим. Методики анализов приведены в разделе количественного определения формальдегида.

Паральдегид



$C_6H_{12}O_3$

Молекулярный вес	132,16
Плотность ρ_4^{15}	0,9962
Показатель преломления n_D^{20}	1,4049
Температура плавления, °С	12,6
Температура кипения, °С	124,3

Полимер ацетальдегида. Бесцветная жидкость с характерным запахом. При охлаждении кристаллизуется. В 100 *г* воды при 13° С растворяется 12 *г* паральдегида, при нагревании растворимость уменьшается — 6 *г* (100° С), раствор мутнеет и расслаивается. Смешивается со спиртом, эфиром, хлороформом.

Паральдегид легко воспламеняется. Температура вспышки 27° С. *С воздухом образует взрывоопасные смеси*: нижний предел взрываемости 1,3 объемн. %. Вызывает раздражение слизистых оболочек верхних дыхательных путей и глаз.

Паральдегид очищают перегонкой из колбы Вюрца с дефлегматором при нагревании на глицериновой бане.

Количественное определение

Метод оксимирования. Метод основан на деполимеризации паральдегида в присутствии кислот и определении образующегося ацетальдегида:

$$(CH_3CHO)_3 \xrightarrow{HCl} 3CH_3CHO$$

$$CH_3{-}C{\lesssim}^{O}_{H} + NH_2OH \cdot HCl \longrightarrow CH_3{-}C{\lesssim}^{NOH}_{H} + HCl + H_2O$$

Реактивы

HCl, 0,5 н. раствор
Солянокислый (сернокислый) гидроксиламин, 1 н. раствор (приготовление см. на стр. 24)
$NaOH$, 0,5 н. раствор
Бромфеноловый синий, 0,1% раствор (приготовление см. на стр. 24)

Приборы

Конические колбы с пришлифованными пробками емкостью 250 *мл*
Пипетка емкостью 20 *мл*
Мерный цилиндр емкостью 10 *мл*

Ход определения

В коническую колбу наливают 10 *мл* раствора соляной кислоты и 20 *мл* раствора солянокислого гидроксиламина, а затем вносят 0,5 *г* предварительно нейтрализованного по бромфеноловому синему паральдегида, взвешенного с точностью до 0,0002 *г*. Закрытую колбу выдерживают 2 *ч* при комнатной температуре, периодически перемешивая, а затем 2 *ч* в термостате при 60° С. После охлаждения содержимое колбы оттитровывают раствором едкого натра в присутствии бромфенолового синего.

Для анализа берут две пробы, одновременно проводят контрольный опыт без навески. Из полученных результатов для расчета принимают средний.

Содержание ацетальдегида рассчитывают по формуле, приведенной на стр. 25.

Примечание. О примеси свободного ацетальдегида судят по появлению коричневой окраски при действии KOH: 6 *мл* паральдегида смешивают с 2 *мл* 20%-ного раствора KOH и 20 *мл* воды и выдерживают 1 *ч* при комнатной температуре. Чистый паральдегид в таких условиях не окрашивается.

Масляный альдегид

$$CH_3CH_2CHC{\lesssim}^{H}_{O}$$

$$C_4H_8O$$

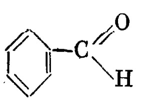
Молекулярный вес	72,10
Плотность ρ_4^{20}	0,817
Показатель преломления n_D^{20}	1,3843
Температура плавления, °С	—99
Температура кипения, °С	75,7

Бесцветная жидкость с резким удушливым запахом. Смешивается со спиртом и эфиром, в 100 *г* воды растворяется 4 *г* альдегида. Раздражает слизистые оболочки глаз и кожу. При попадании на кожу альдегид следует смыть тампоном, смоченным спиртом, при раздражении глаз их необходимо промыть 2% раствором бикарбоната натрия, а затем водой.

Масляный альдегид очищают перегонкой из колбы Вюрца с дефлегматором при нагревании на водяной бане в вытяжном шкафу.

Для количественного определения масляного альдегида могут быть применены методы оксимирования и сульфитный. Методики анализов приведены в разделе количественного определения формальдегида.

Бензальдегид



C_7H_6O

Молекулярный вес	106,12
Плотность ρ_4^{20}	1,0447
Показатель преломления n_D^{20}	1,5456
Температура плавления, °С	—26
Температура кипения, °С	179,2; 73,8 (20 *мм рт. ст.*); 62 (10 *мм рт. ст.*)

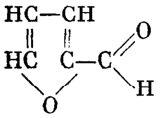
Бесцветная жидкость с запахом горького миндаля. В 100 *г* воды растворяется 0,3 *г* альдегида. Смешивается со спиртом, эфиром, бензолом и хлороформом. При хранении желтеет (особенно на свету) и постепенно окисляется в бензойную кислоту. Перегоняется с водяным паром.

Хранить необходимо в склянке с пришлифованной пробкой. Раздражает слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей, но благодаря малой летучести вредное действие его сравнительно незначительно.

Бензальдегид очищают перегонкой в вакууме из колбы Клайзена или Вюрца с дефлегматором при нагревании на кипящей водяной бане.

Количественное определение бензальдегида может быть проведено методами оксимирования и сульфитным, описание которых дано в разделе количественного определения формальдегида.

Фурфурол



$C_5H_4O_2$

Молекулярный вес	96,08
Плотность ρ_4^{20}	1,1598
Показатель преломления n_D^{20}	1,5261
Температура плавления, °С	—38,7
Температура кипения, °С	161,7; 91,5 (60 *мм рт. ст.*) 56—57 (18 *мм рт. ст.*)

Чистый фурфурол — бесцветная или слегка желтоватая жидкость со своеобразным запахом. От действия света, тепла, воздуха и минеральных кислот быстро темнеет и осмоляется. В 100 *г* воды растворяется 9,1 *г* альдегида (13° С). Смешивается с метиловым и этиловым спиртами, эфиром, бензолом и уксусной кислотой. Перегоняется с водяным паром.

Температура вспышки фурфурола 56° С. *С воздухом образует взрывоопасные смеси*: нижний предел взрываемости 2,1 объемн. %. Пары раздражают слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей.

Фурфурол очищают непосредственно перед применением перегонкой в вакууме из колбы Вюрца с дефлегматором при нагревании на водяной бане в вытяжном шкафу.

Количественное определение

Метод оксимирования. Описание метода приведено в разделе количественного определения формальдегида. Перед анализом необходимо проверить pH фурфурола и довести его до 7.

Метод Риппера. Анализ основан на реакции фурфурола с бисульфитом натрия, в результате которой образуется стойкий продукт присоединения:

$$C_4H_3OC\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} + NaHSO_3 \longrightarrow C_4H_3OCH(OH)SO_3Na$$

Избыток бисульфита натрия оттитровывают раствором иода:

$$NaHSO_3 + I_2 + H_2O \longrightarrow NaHSO_4 + 2HI$$

Реактивы	Приборы
$NaHSO_3$, 0,1 н. раствор	Мерная колба емкостью 100 *мл*
Иод, 0,1 н. раствор	Пипетка емкостью 25 *мл*
Крахмал, 1% раствор	Конические колбы емкостью 250 *мл*

Ход определения

0,9—1 *г* фурфурола, взвешенного с точностью до 0,0002 *г* растворяют в мерной колбе в 100 *мл* дистиллированной воды. После тщательного перемешивания из мерной колбы отбирают пипеткой 25 *мл* раствора и помещают в коническую колбу, затем добавляют из бюретки или пипеткой 50 *мл* раствора $NaHSO_3$. Содержимое колбы тщательно перемешивают, выдерживают 10—15 *мин* в темноте и титруют избыток бисульфита натрия 0,1 н. раствором иода.

Для анализа берут две пробы, параллельно ставят контрольный опыт, в котором вместо раствора фурфурола приливают 25 *мл* дистиллированной воды. Из полученных результатов для расчета принимают средний.

Содержание фурфурола X (в %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2)\,F \cdot 0{,}004804 \cdot 100 \cdot 100}{g \cdot 25}$$

где V_1 — объем 0,1 н. раствора иода, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;

V_2 — объем 0,1 н. раствора иода, израсходованного на титрование рабочей пробы, *мл*;

F — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора иода;

0,0048 — количество фурфурола, соответствующее 1 *мл* точно 0,1 н. раствора иода, *г*;

g — навеска фурфурола, *г*.

Метод Толленса. Анализ основан на свойстве фурфурола давать с фенилгидразином нерастворимый осадок гидразона по уравнению:

$$C_4H_3OC\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} + H_2NNHC_6H_5 \longrightarrow C_4H_3OCH{=}NNHC_6H_5 + H_2O$$

По количеству получаемого гидразона определяют содержание фурфурола.

Реактивы

Уксуснокислый фенилгидразин, 10% водный раствор
Диэтиловый эфир
Петролейный эфир

Приборы

Колбы конические емкостью 500 *мл*
Воронка Бюхнера с колбой Бунзена
Стеклянная палочка

Ход определения

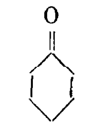
Около 2 *г* фурфурола, взвешенного с точностью до 0,0002 *г* растворяют в колбе в 200 *мл* дистиллированной воды, приливают 45 *мл* раствора уксуснокислого фенилгидразина и хорошо перемешивают. Выпавший хлопьевидный осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой и сушат в термостате при 40—50° С. Высушенный осадок растворяют в небольшом количестве диэтилового эфира и осаждают фенилгидразон петролейным эфиром. Кристаллы фенилгидразона отфильтровывают и сушат до постоянной массы при 40—50° С. Чистоту продукта проверяют по температуре плавления (97—98° С).

Проводят два параллельных определения. Содержание фурфурола X (в %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{96a}{186g} \cdot 100$$

где a — масса полученного фенилгидразона, *г*;
g — навеска фурфурола, *г*;
96 и 186 — молекулярные веса фурфурола и фенилгидразона.

Циклогексанон (анон, пимелинкетон)



$C_6H_{10}O$

Молекулярный вес	98,14
Плотность ρ_4^{20}	0,946
Показатель преломления n_D^{20}	1,4510
Температура плавления, °С	—40,2
Температура кипения, °С	155,6

Бесцветная маслянистая жидкость с резким, напоминающим ацетон, запахом. Смешивается с большинством органических растворителей. В воде растворяется 7% (20° С), растворимость воды в циклогексаноне 8,7%. С водой при перегонке образует азеотропную смесь.

С воздухом образует взрывоопасные смеси состава 3,2—9,0 объемн. %. Температура воспламенения в открытом сосуде 54° С.

Количественное определение

Для количественного определения циклогексанона используют метод оксимирования. Содержание циклогексанона X (в вес. %) рассчитывают по формуле:

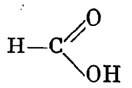
$$X = \frac{(V_1 - V_2)\,F \cdot 0{,}049 \cdot 100}{g}$$

где 0,049 — количество циклогексанона, соответствующее 1 *мл* точно 0,5 н. раствора $NaOH$, *г*.

Остальные обозначения и проходящие в процессе анализа реакции даны при определении формальдегида (см. стр. 25).

Кислоты

Муравьиная кислота



CH_2O_2

Молекулярный вес	. . . .	46,03
Плотность ρ_4^{20}	. . . .	1,220
Показатель преломления n_D^{20}	. . . . .	1,3714
Температура плавления, °С	. . . . .	8,4 (безвод.)
Температура кипения, °С	. . . .	100,7

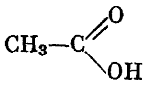
Бесцветная жидкость с резким запахом. Смешивается с водой, спиртом, эфиром. Растворяет многие органические и неорганические соединения. С водой образует постоянно кипящую смесь, содержащую 77,5% кислоты с температурой кипения 107,1° С. Наиболее сильная органическая кислота, константа диссоциации $K^{25} = 2{,}4 \cdot 10^{-4}$. Сильный восстановитель.

С воздухом муравьиная кислота образует взрывоопасные смеси. Пары раздражают слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей, при попадании на кожу вызывает ожоги. Пораженные места необходимо обильно промыть водой (после промывания раствором соды повреждения увеличиваются). При работе с муравьиной кислотой необходимо надевать резиновые перчатки и очки или маску, набирать кислоту в пипетку следует только при помощи резиновой груши.

Муравьиную кислоту от примесей очищают перегонкой.

Получение безводной муравьиной кислоты. Для получения безводной кислоты водную муравьиную кислоту нагревают с фталевым ангидридом в круглодонной колбе с мешалкой и обратным холодильником в течение 6 *ч*. Количество фталевого ангидрида зависит от содержания воды в кислоте; на 1 *моль* воды следует брать 1,5 *моль* ангидрида. При нагревании смеси ангидрид растворяется, в дальнейшем из раствора по мере образования выпадает фталевая кислота. По окончании нагревания муравьиную кислоту отгоняют из реакционной смеси под небольшим вакуумом, а затем перегоняют повторно из колбы Кляйзена с дефлегматором.

Уксусная кислота



$C_2H_4O_2$

Молекулярный вес	60,05
Плотность ρ_4^{20}	1,0492
Показатель преломления n_D^{20}	1,3698
Температура плавления, °C	16,6
Температура кипения, °C	118,2

Бесцветная жидкость с резким запахом. Смешивается с водой, спиртом, бензолом, четыреххлористым углеродом, пиридином. При застывании увеличивается в объеме. Константа диссоциации $K^{25} = 1,845 \cdot 10^{-5}$.

Безводная кислота горюча, температура вспышки 40° C. Раздражает слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей, на коже кислота с концентрацией выше 3% вызывает ожоги и экземы (для глаз опасны уже 2% растворы). Поврежденные места следует обильно промыть водой.

Уксусную кислоту очищают перегонкой. При укреплении уксусной кислоты ангидридом последний следует вводить в кислоту небольшими порциями, добавляя следующую лишь после прекращения разогрева. Быстрая добавка ангидрида может привести к выбросу смеси из колбы. Укрепление следует проводить в вытяжном шкафу.

Олеиновая кислота

$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$ $C_{18}H_{34}O_2$

Молекулярный вес	282,45
Плотность ρ_4^{20}	0,895
Показатель преломления n_D^{20}	
α-форма	1,45823
β-форма	1,44179
Температура плавления, °C	
α-форма	13,6
β-форма	16,25
Температура кипения, °C	360 (с разл.); 223 (10 *мм рт. ст.*); 176,5 (1 *мм рт. ст.*)

Чистая олеиновая кислота — бесцветная или слабо-желтая маслянистая жидкость, без запаха. На воздухе кислота, особенно содержащая примеси, окрашивается в бурый цвет и приобретает прогорклый запах. Кристаллизуется в двух формах, отличающихся температурой плавления: α-форме и стабильной β-форме. При значительном переохлаждении застывает при 4° C. Нерастворима в воде, растворяется в спирте, эфире, бензоле и бензине.

При попадании на кожу кислоту следует смыть тампоном, смоченным спиртом.

Олеиновую кислоту очищают перегонкой в вакууме.

Адипиновая кислота

$HOOC—(CH_2)_4—COOH$

$C_6H_{10}O_4$

Молекулярный вес . .	146,14
Плотность ρ_4^{25}	1,360
Температура плавления, °С	152—153
Температура кипения, °С	265 (100 *мм рт. ст.*)

Белый кристаллический порошок. Сублимируется. При 15° С в 100 *г* воды растворяется 1,42 *г* в 100 *г* эфира — 0,6 *г*. Хорошо растворяется в спирте. Константы диссоциации: $K_1^{25} = 3{,}76 \cdot 10^{-5}$, $K_2^{25} = 2{,}4 \cdot 10^{-6}$.

Адипиновую кислоту очищают перекристаллизацией из воды. Полученные кристаллы сушат при 80° С.

Себациновая кислота

$HOOC—(CH_2)_8—COOH$

$C_{10}H_{18}O_4$

Молекулярный вес	202,24
Плотность ρ_4^{25} . . .	1,207
Температура плавления, °С	134,5
Температура кипения, °С	352 (с разл.); 250 (20 *мм рт. ст.*)

Белые кристаллы в виде листочков. Растворимость в 100 *г* воды 0,1 *г* при 20° С и 2,0 *г* при нагревании. Хорошо растворяется в спирте и эфире. Константы диссоциации: $K_1^{25} = 2{,}6 \cdot 10^{-5}$, $K_2^{25} = 2{,}6 \cdot 10^{-6}$. Возгоняется при высокой температуре.

Себациновую кислоту очищают перекристаллизацией из спирта. Выделенные кристаллы сушат при 80° С.

Лимонная кислота

```
          COOH
           |
HOOC—CH2—C—CH2—COOH
           |
          OH
```

$C_6H_8O_7$

Молекулярный вес	
$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ . . .	210,14
$C_6H_8O_7$	192,12
Плотность	1,542 (безвод.
Температура плавления, °С	
$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ . . .	70—75
$C_6H_8O_7$	153

Бесцветные ромбические призмы без запаха или белый порошок приятного кислого вкуса. Растворимость в 100 *г*: воды 133 *г* (20° С), 200 *г* (100° С); абсолютного спирта 76 *г* (15° С); абсолютного эфира 2,2 *г* (15° С). Из водных растворов кристаллизуется с одной молекулой воды в виде больших ромбических призм. Безводную кислоту получают высушиванием при 130° С, при перекристаллизации из воды она снова выделяется в виде безводных кристаллов. При перегонке лимонная кислота теряет CO_2 и дает смесь ангидридов цитраконовой и итаконовой кислот. Лимонную кислоту очищают перекристаллизацией из воды.

Акриловая кислота

$CH_2=CH-COOH$	Молекулярный вес	72
	Плотность ρ_4^{20}	1,0511
$C_3H_4O_2$	Показатель преломления n_D^{20}	1,4224
	Температура плавления, °С	13
	Температура кипения, °С	141; 100 (249 *мм рт. ст.*); 40 (22 *мм рт. ст.*)

Бесцветная жидкость с острым запахом. Растворима в воде, спирте, эфире. При хранении без ингибитора полимеризуется. Константа диссоциации $K^{25} = 5{,}6 \cdot 10^{-5}$.

Акриловая кислота вызывает раздражение кожи. При попадании на кожу следует смыть водой, а затем 2—5% раствором соды.

Количественное определение

Содержание карбоновых кислот определяют титрованием навески кислоты щелочью в присутствии фенолфталеина:

$$RCOOH + NaOH \longrightarrow RCOONa + H_2O$$

Из уравнения реакции следует, что на 1 карбоксильную группу расходуется 1 молекула щелочи. Следовательно, 1 *мл* 0,1 н. раствора NaOH расходуется на K граммов одноосновной, $^1/_2K$ граммов двухосновной и $^1/_3K$ граммов трехосновной кислоты. Для одноосновной кислоты:

$$K = \frac{M \cdot 0{,}1}{1000}$$

где M — молекулярный вес анализируемой кислоты.

Условия анализа определяются растворимостью кислоты.

Реактивы	Приборы
NaOH, 0,1 н. раствор	Колбы конические емкостью 250 *мл*
HCl, 0,1 н. раствор	Цилиндр мерный емкостью 25 *мл*
Фенолфталеин, 1% раствор	Капельница или пипетка Лунге — Рея для взятия навески жидких кислот

Ход определения

Определение растворимых в воде кислот. 0,15—0,20 *г* кислоты, взвешенной с точностью до 0,0002 *г*, растворяют в 20—25 *мл* свежепрокипяченной дистиллированной воды и титруют 0,1 н. раствором NaOH в присутствии фенолфталеина до появления неисчезающей розовой окраски. Анализируют две навески и принимают средний результат.

Содержание кислоты X (в %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{VFK \cdot 100}{g}$$

где V — объем 0,1 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование, *мл*;

F — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора NaOH;

K — количество одноосновной кислоты, соответствующее 1 *мл* точно 0,1 н. раствора NaOH, *г*;

g — навеска кислоты, *г*.

Определение нерастворимых в воде кислот. К 0,15—0,20 *г* кислоты, взвешенной с точностью до 0,0002 *г*, приливают 50 *мл* 0,1 н. раствора NaOH и выдерживают в закрытой пробкой колбе до полного растворения кислоты. Затем добавляют две-три капли фенолфталеина и титруют 0,1 н. раствором HCl до исчезновения окраски.

Анализируют две навески. Параллельно проводят контрольный опыт без навески кислоты. Из полученных результатов принимают среднее значение.

Содержание кислоты X (в %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) FK \cdot 100}{g}$$

где V_1 — объем 0,1 н. раствора HCl, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;

V_2 — объем 0,1 н. раствора HCl, израсходованного на титрование рабочей пробы, *мл*;

F — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора HCl;

K — количество одноосновной кислоты, соответствующее 1 *мл* точно 1,1 н. раствора NaOH, *г*;

g — навеска кислоты, *г*.

Примечание. 1. Для определения нерастворимых в воде кислот навеску можно растворить в спирте и титровать щелочью в присутствии фенолфталеина. После добавки большей части щелочи, титрование заканчивают, разбавив раствор 1—2 объемами воды (окраска фенолфталеина в спирте и воде меняется при разных pH). Количество кислоты рассчитывают по приведенной *для водорастворимых кислот формуле.*

2. Акриловую кислоту можно также анализировать бромированием дибромпиридинсульфатным методом (см. Количественное определение акриловых и метакриловых эфиров).

Циануровая кислота

$(HCNO)_3$—циклический тример циановой кислоты

Молекулярный вес	129
Плотность	1,768

Чистая циануровая кислота — бесцветные кристаллы моноклинической формы. Обладает едким вкусом, но не ядовита. Растворима в горячей воде и спирте. Является слабой кислотой. В некоторых реакциях участвует в таутомерной форме — изоциануровая кислота.

Количественное определение

Метод основан на образовании труднорастворимого в воде цианурата меламина:

$$(HCNO)_3 + C_3N_3(NH_2)_3 \longrightarrow (HCNO)_3 \cdot C_3N_3(NH_2)_3$$

Реактивы	Приборы
Меламин, 0,2 и 0,03% растворы	Колба коническая емкостью 250 *мл*
	Фильтр Шотта № 3
	Колба Бунзена

Ход определения

Навеску циануровой кислоты (примерно 0,1 *г*), взятую с точностью до 0,0009 *г*, растворяют в 100 *мл* горячей воды, фильтруют и в горячий раствор приливают 100 *мл* 0,2%-ного раствора меламина. Выпавший осадок после охлаждения отфильтровывают через предварительно высушенный до постоянной массы фильтр Шотта № 3. Осадок промывают 25 *мл* 0,03%-ного раствора меламина и измеряют общий объем фильтрата. Осадок на фильтре высушивают до постоянной массы при 105—110° С.

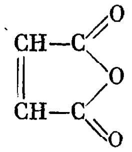
Содержание циануровой кислоты X (в %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(A + 0{,}0045B) \cdot 0{,}5058 \cdot 100}{g}$$

где A — масса осадка, *г*;
B — общий объем фильтрата, *мл*;
g — навеска циануровой кислоты, *г*;
0,5058 — коэффициент пересчета цианурата меламина в циануровую кислоту;
0,0045 — растворимость циануровой кислоты в 1 *л* фильтрата.

Ангидриды кислот

Малеиновый ангидрид



$C_4H_2O_3$

Молекулярный вес	98,06
Плотность ρ_4^{20}	0,934
Температура плавления, °С	54
Температура кипения, °С	202; 122 (10 *мм рт. ст.*)

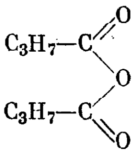
Белый кристаллический порошок с резким запахом. Сублимируется. В 100 *г* воды при 30° С растворяется 16,3 *г* малеинового ангидрида. Растворим в бензоле, толуоле, ацетоне, хлороформе, эфире,

трудно растворим в бензине. Легко реагирует со спиртами, образуя моноэфиры. В воде растворяется с образованием малеиновой кислоты.

Раздражает слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей и кожу, вдыхание может вызвать отравление. Пораженные места следует обильно промыть водой, а затем 2—5% раствором соды. При измельчении малеинового ангидрида необходимо надевать маску или очки.

Малеиновый ангидрид очищают перегонкой в вакууме из колбы Вюрца с низко припаянной трубкой, приемник необходимо охлаждать водой со льдом.

Масляный ангидрид



$C_8H_{14}O_3$

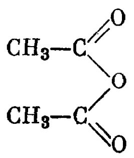
Молекулярный вес	158,20
Плотность ρ_{20}^{20}	0,968
Температура плавления, °C	—75
Температура кипения, °C	198,2—199,5

Бесцветная жидкость с резким неприятным запахом. В водных растворах гидролизуется с образованием масляной кислоты. При растворении в спирте образует этилбутират и кислоту. Растворяется в большинстве органических растворителей, трудно растворим в бензине.

Вызывает раздражение кожи и слизистых оболочек глаз и верхних дыхательных путей. Работу с масляным ангидридом следует проводить в вытяжном шкафу. При попадании на кожу следует смыть водой с мылом.

Масляный ангидрид очищают перегонкой в вакууме из колбы Вюрца с елочным дефлегматором.

Уксусный ангидрид



$C_4H_6O_3$

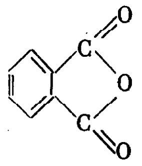
Молекулярный вес	102,09
Плотность ρ_4^{20}	1,082
Показатель преломления n_D^{20}	1,3901
Температура плавления, °C	—73
Температура кипения, °C	140,0; 82,2 (100 *мм рт. ст.*)

Бесцветная жидкость с резким запахом. В водных растворах, особенно при нагревании гидролизуется, образуя уксусную кислоту. В 100 *г* воды при 20° С растворяется 12 *г* уксусного ангидрида. Растворим в бензоле, эфире и хлороформе. В спирте растворяется с образованием этилацетата и кислоты.

Легко воспламеняется. Температура вспышки 40° С.

Уксусный ангидрид очищают перегонкой при нормальном давлении. К форштоссу или приемнику для защиты от влаги необходимо присоединить трубку с прокаленным хлористым кальцием.

Фталевый ангидрид



$C_8H_4O_3$

Молекулярный вес	148,11
Плотность	1,527
Температура плавления, °С	131,6
Температура кипения, °С	285,1

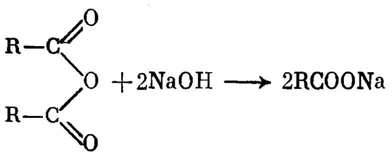
Длинные белые иглы. Легко сублимируется ниже температуры плавления. В 100 *г* воды при 20° С растворяется 0,6 *г* фталевого ангидрида. Лучше растворяется в горячей воде с образованием фталевой кислоты. Растворим в эфире, бензоле, хлороформе; мало растворим в бензине. При растворении в спиртах образует моноэфиры.

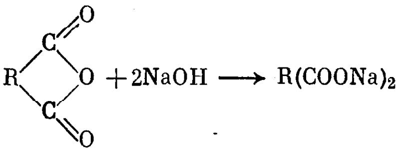
Раздражает кожу и слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей. При попадании на кожу следует смыть водой с мылом.

Фталевый ангидрид очищают сублимацией.

Количественное определение

Содержание ангидридов карбоновых кислот определяют титрованием навески ангидрида щелочью в присутствии фенолфталеина:





Если в ангидриде присутствует кислота, она также оттитровывается щелочью:

$$RCOOH + NaOH \longrightarrow RCOONa + H_2O$$

Количество щелочи, затрачиваемое на титрование 1 *г* ангидрида и кислоты различно, следовательно, различны и их кислотные числа (КЧ) (см. Определение кислотного числа):

$$КЧ_{мал.\,а} = \frac{56{,}11 \cdot 2 \cdot 1000}{98} = 1145$$

$$КЧ_{мал.\,к} = \frac{56{,}11 \cdot 2 \cdot 1000}{116} = 967$$

Для смеси малеинового ангидрида и малеиновой кислоты:

$$КЧ_{см} = 1145X + 967(1-X) = 967 + 178X$$

где X — содержание малеинового ангидрида в 1 *г* анализируемой смеси, *г*.

Содержание ангидрида в смеси X (в %) можно рассчитать по следующим формулам:

$$X = \frac{КЧ_{см} - 967}{178} \cdot 100 \text{ — малеиновый ангидрид}$$

$$X = \frac{КЧ_{см} - 637}{73} \cdot 100 \text{ — масляный ангидрид}$$

$$X = \frac{КЧ_{см} - 934}{165} \cdot 100 \text{ — уксусный ангидрид}$$

$$X = \frac{КЧ_{см} - 675}{83} \cdot 100 \text{ — фталевый ангидрид}$$

Количественное определение ангидридов проводят по одной из методик, описанных при анализе кислот.

Амины

Этилендиамин (1,2-диаминоэтан)

$H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$ $C_2H_8N_2$

Молекулярный вес 60,10

Существует в виде основания или моногидрата:

	Основание	Моногидрат
Плотность ρ_4^t	0,892 (20° С)	0,9634 (20,5° С)
Показатель преломления n_D^{26} . . .	1,4540	1,4500
Температура кипения, °С	117,2	118
Температура плавления, °С	8,5	10

Свободное основание — бесцветная вязкая сильнощелочная жидкость с запахом аммиака. На воздухе дымит. Смешивается с водой и спиртом. Нерастворим в бензоле и эфире. Перегоняется с водяным паром. Моногидрат хорошо растворим в воде и спирте, мало растворим в эфире. Этилендиамин с кислотами образует соли, хорошо растворимые в воде. Константа диссоциации $K^{25} = 8,5 \cdot 10^{-5}$.

Раздражает слизистую оболочку носа. При длительном действии на кожу может вызвать ожоги, поэтому при попадании на кожу этилендиамин следует тщательно смыть водой.

Этилендиамин очищают перегонкой из колбы с дефлегматором при нагревании на глицериновой бане; к форштоссу или приемнику следует присоединить трубку с прокаленным хлористым кальцием и натронной известью.

Количественное определение

Метод основан на способности этилендиамина образовывать соли с кислотами:

$$H_2N(CH_2)_2NH_2 + 2HCl \longrightarrow HCl \cdot H_2N(CH_2)_2NH_2 \cdot HCl$$

Реактивы	Приборы
HCl, 0,1 н. раствор	Колбы конические с пришлифованными пробками емкостью 150 *мл*
Метиловый оранжевый, 1% раствор	Цилиндр мерный емкостью 25 *мл*

Ход определения

0,1—0,15 *г* этилендиамина, взвешенного с точностью до 0,0002 *г*, растворяют в 15—20 *мл* свежепрокипяченной дистиллированной воды и титруют соляной кислотой в присутствии метилового оранжевого. Анализируют две пробы и из полученных результатов принимают среднее значение.

Содержание этилендиамина X (в %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{VF \cdot 0{,}003 \cdot 100}{g}$$

где V — объем 0,1 н. раствора HCl, израсходованного на титрование, *мл*;

F — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора HCl;

0,003 — количество этилендиамина, соответствующее 1 *мл* точно 0,1 н. раствора HCl;

g — навеска этилендиамина, *г*.

Гексаметилендиамин (1,6-диаминогексан)

$H_2N—(CH_2)_6—NH_2$	Молекулярный вес	116,2
$C_6H_{16}N_2$	Температура плавления, °C	42
	Температура кипения, °C	204—205; 100 (20 *мм рт. ст.*)

Кристаллы с резким запахом, сильно дымящие на воздухе. Возгоняется при нагревании, образуя длинные игольчатые кристаллы. Гигроскопичен. С кислотами образует соли. Жадно поглощает углекислый газ. Растворим в воде, спиртах, феноле, бензоле, эфире.

Ядовит, раздражает кожу. При попадании на кожу гексаметилендиамин следует тщательно смыть водой.

Гексаметилендиамин очищают перегонкой в вакууме; к форштоссу или приемнику необходимо присоединить трубку с прокаленным хлористым кальцием и натронной известью.

Количественное определение

Метод основан на способности гексаметилендиамина образовывать соли с кислотами. Определение проводится по приведенной для этилендиамина методике (навеска ~0,2 *г*). Содержание гексаметилендиамина X (в %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{VF \cdot 0{,}00581 \cdot 100}{g}$$

Полиэтиленполиамин

Полиэтиленполиамин представляет собой смесь этилендиамина, диэтилентриамина, триэтилентетрамина и других более сложных продуктов, получаемых при аминировании дихлорэтана водным раствором аммиака. Растворяется в воде, спиртах, бензоле, эфире. Гигроскопичен. С кислотами образует соли.

Полиэтиленполиамин ядовит. Вызывает раздражение верхних дыхательных путей, может вызвать дерматиты. При попадании на кожу полиэтиленполиамин необходимо тщательно смыть водой.

Количественное определение

Отверждающую способность полиэтиленполиамина по отношению к эпоксидным смолам можно охарактеризовать содержанием аминогрупп, т. е. аминным числом, которое определяют титрованием навески полиэтиленполиамина 1 н. раствором HCl. Исходя из того, что каждая аминогруппа присоединяет 1 *моль* кислоты с образованием соли, можно рассчитать необходимое для отверждения количество полиэтиленполиамина.

Реактивы	Приборы
HCl, 1 н. раствор	Колбы конические с пришлифованными пробками емкостью 150 *мл*
Метиловый оранжевый, 1% раствор	Цилиндр мерный емкостью 25 *мл*

Ход определения

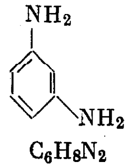
0,2—0,3 *г* полиэтиленполиамина, взвешенного с точностью до 0,0002 *г*, растворяют в 15—20 *мл* свежепрокипяченной дистиллированной воды и титруют 0,1 н. раствором HCl в присутствии метилового оранжевого. Анализируют две пробы и из полученных результатов принимают среднее значение.

Аминное число АЧ (в *мг* HCl/*г*) рассчитывают по формуле:

$$АЧ = \frac{VF \cdot 0{,}0365 \cdot 1000}{g}$$

где V — объем 1 н. раствора HCl, затраченного на титрование, *мл*;
F — поправочный коэффициент 1 н. раствора HCl;
g — навеска полиэтиленполиамина, *г*.

м-Фенилендиамин



$C_6H_8N_2$

Молекулярный вес	108
Плотность ρ_{20}^{80}	1,1421
Показатель преломления $n_D^{57,7}$	1,6339
Температура плавления, °C	63—64
Температура кипения, °C	284—287

Бесцветные ромбические кристаллы. Растворим в горячей воде и спирте.

Ядовит. Раздражает верхние дыхательные пути, может вызвать дерматиты. При попадании на кожу метафенилендиамин необходимо тщательно смыть горячей водой.

м-Фенилендиамин можно очистить перекристаллизацией из воды.

Моноэтаноламин (2-аминоэтиловый спирт, β-оксиэтиламин)

$H_2N—CH_2—CH_2—OH$

C_2H_7ON

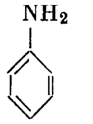
Молекулярный вес	61,08
Плотность ρ_4^{20}	1,022
Показатель преломления n_D^{20}	1,4539
Температура плавления, °C	10,5
Температура кипения, °C	171,1; 70 (12 *мм рт. ст.*)

Бесцветная вязкая жидкость. Перегоняется с водяным паром. Смешивается с водой и спиртом. Растворим в хлороформе и четыреххлористом углероде, мало растворим в эфире, бензоле и лигроине. Довольно сильное основание. Поглощает CO_2 и H_2S, образуя соответствующие соли. В качестве примесей содержит ди- и триэтаноламин и воду.

При длительном воздействии оказывает общее токсическое действие и вызывает дерматиты. При попадании на кожу моноэтаноламин следует тщательно смыть водой.

Моноэтаноламин очищают перегонкой в вакууме из колбы с елочным дефлегматором при остаточном давлении 12 *мм рт. ст.* Отбирают фракцию, отгоняющуюся при 70° C. Диэтаноламин при этом давлении отгоняется при 150° C, триэтаноламин — при 198° C.

Анилин



$C_6H_5NH_2$

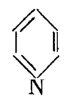
Молекулярный вес	93,12
Плотность	1,0268
Показатель преломления n_D^{20}	1,5863
Температура плавления, °C	—6,15
Температура кипения, °C	184,4; 102 (50 *мм рт.ст.*); 71 (9 *мм рт. ст.*)

Чистый анилин — бесцветная маслянистая жидкость со своеобразным слабым запахом. Смешивается со спиртом, эфиром, бензолом, ацетоном в любых соотношениях.

Анилин ядовит, действует на кровь, всасываясь через кожу. Предельно допустимая концентрация его в воздухе 3 *мг/м*^{3}.

Анилин очищают перегонкой при атмосферном давлении или в вакууме. Степень очистки контролируют по показателю преломления.

Пиридин



C_5H_5N

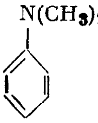
Молекулярный вес	79,10
Плотность ρ_4^{20}	0,9830
Показатель преломления n_D^{20}	1,5102
Температура плавления, °С	—41,5
Температура кипения, °С	115,5

Бесцветная жидкость с характерным запахом. Гигроскопичен. Образует с водой постоянно кипящую смесь состава $C_6H_5N \cdot 3H_2O$ с температурой кипения 92—93° С. Пиридин смешивается с водой, спиртом, эфиром и многими органическими растворителями. Слабое основание, образующее соли с сильными кислотами; константа диссоциации $K^{25} = 2{,}4 \cdot 10^{-9}$.

Пиридин образует с воздухом взрывоопасные смеси состава 1,8—12,4 объемн. %. Температура вспышки 20° С. Вызывает раздражение слизистых оболочек глаз и верхних дыхательных путей, действует на кожу. При попадании на кожу пиридин следует тщательно смыть водой.

Для получения чистого и сухого пиридина его сушат твердым NaOH или KOH в течение суток, а затем перегоняют из колбы с елочным дефлегматором над твердым NaOH или KOH. Собирают фракцию, отгоняющуюся при 115—116° С. Для предотвращения попадания паров воды к форштоссу или приемнику необходимо присоединить трубку с прокаленным хлористым кальцием.

Диметиланилин



$C_6H_{11}N$

Молекулярный вес	121,18
Плотность ρ_4^{20}	0,956
Показатель преломления n_D^{15}	1.56083
Температура плавления, °С	2,45
Температура кипения, °С	194; 126 (100 *мм рт. ст.*)

Желтоватая маслянистая жидкость с характерным неприятным запахом. Нерастворим в воде; растворим в спирте, эфире, хлороформе, бензоле и кислотах. Перегоняется с водяным паром. Слабое основание, константа диссоциации $K^{18} = 2{,}42 \cdot 10^{-10}$. Соли с минеральными кислотами неустойчивы в водных растворах.

Обладает общим токсическим действием как при вдыхании паров, так и при попадании жидкого диметиланилина на кожу. В последнем случае диметиланилин следует немедленно смыть тампоном, смоченным спиртом или раствором борной кислоты.

Диметиланилин очищают перегонкой в вакууме из колбы Кляйзена с небольшим елочным дефлегматором. О степени чистоты судят по показателю преломления.

Амиды

Мочевина (карбамид)

$$H_2N-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH_2$$

$$CH_4ON_2$$

Молекулярный вес	60,06
Плотность ρ_4^{20}	1,335
Температура плавления, °C	132,7

Бесцветные длинные иглы или плоские призмы. Достаточно устойчива при температуре плавления, но при более высокой температуре разлагается, выделяя аммиак и биурет:

$$2CO(NH_2)_2 \longrightarrow NH_3 + H_2N-CO-NH-CO-NH_2$$

При нагревании в вакууме до 120—130° С возгоняется. В 100 *г* воды при 20° С растворяется 105 *г* мочевины, при 100° С — 745 *г*; в 100 *г* спирта при 15° С — 20 *г* и при 100° С — 100 *г*. Почти не растворяется в эфире, хлороформе, бензоле. Водные растворы мочевины имеют нейтральную реакцию на лакмус, но наличие NH_2-групп обусловливает слабый основной характер: константа ионизации $K^{25} = 1{,}5 \cdot 10^{-14}$.

Мочевину очищают от примесей перекристаллизацией из воды или спирта.

Количественное определение

Метод Бородина — Плена. Метод основан на способности бромноватистокислых солей разлагать мочевину с выделением двуокиси углерода, азота и воды:

$$5KBr + KBrO_3 + 6HCl \longrightarrow 6KCl + 3Br_2 + 3H_2O$$

$$Br_2 + 2KOH \longrightarrow KBrO + KBr + H_2O$$

$$H_2N-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH_2 + 3KBrO \longrightarrow CO_2 + N_2 + 2H_2O + 3KBr$$

Избыток брома выделяет из иодистого калия иод, который оттитровывают раствором $Na_2S_2O_3$:

$$Br_2 + 2KI \longrightarrow I_2 + 2KBr$$

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

По количеству вступившего в реакцию брома определяют содержание мочевины.

Реактивы

$KBr - KBrO_3$, 0,1 н. раствор (приготовление см. на стр. 7)
HCl, $\rho = 1{,}124$
KOH, 25% раствор
HCl, 1 н. раствор
KI, 10% раствор
$Na_2S_2O_3$, 0,1 н. раствор
Крахмал, 1% раствор

Приборы

Колба мерная емкостью 500 *мл*
Колбы конические с пришлифованными пробками емкостью 500 *мл*
Цилиндры емкостью 10, 25 и 50 *мл*

Ход определения

Примерно 1 *г* мочевины, взвешенной с точностью до 0,0002 *г* растворяют в мерной колбе в дистиллированной воде и доливают воду до метки. В коническую колбу наливают из бюретки 50 *мл* раствора бромид-бромата калия и 5 *мл* соляной кислоты ($\rho = 1{,}124$) *. Смесь хорошо перемешивают и приливают 12 *мл* раствора KOH, цвет раствора при этом изменяется от коричневого до светло-желтого. Колбу закрывают пробкой и через 5 *мин* приливают 30 *мл* дистиллированной воды и пипеткой 10 *мл* раствора мочевины. После перемешивания содержимое колбы нейтрализуют несколькими каплями 1 н. раствора HCl до желто-коричневой окраски (необходимо избегать избытка кислоты!), перемешивают и выдерживают 1 *ч* при комнатной температуре. Затем приливают 20 *мл* 10%-ного раствора KI и 10 *мл* соляной кислоты ($\rho = 1{,}124$). Выделившийся иод оттитровывают 0,1 н. раствором $Na_2S_2O_3$, добавляя к концу титрования крахмал.

Анализируют две пробы, параллельно проводят контрольный опыт, в котором вместо раствора мочевины приливают 10 *мл* дистиллированной воды.

Содержание мочевины X (в %) вычисляют по формуле:

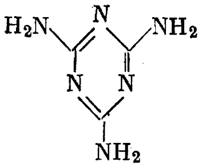
$$X = \frac{(V_1 - V_2)\,F \cdot 0{,}001 \cdot 50 \cdot 100}{g}$$

где V_1 — объем 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;
V_2 — объем 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованного на титрование рабочей пробы, *мл*;
F — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$;
0,001 — количество мочевины, соответствующее 1 *мл* точно 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, *г*:
g — навеска мочевины, *г*.

Примечание. В присутствии примесей, способных окисляться раствором бромид-бромата (например, цианамид), этот метод дает завышенные результаты.

* Растворы HCl ($\rho = 1{,}124$), KOH, KI и дистиллированную воду отмеряют цилиндром.

Меламин (2,4, 6-триамино-1, 3, 5-триазин, цианурамид)



$C_3H_6N_6$

Молекулярный вес	126,12
Плотность ρ_4^{20}	1,571
Температура плавления, °С	250

Белый кристаллический порошок. При сублимации (~345° С) разлагается. Хорошо растворяется в растворах щелочей, горячей воде (хуже в холодной) и горячем спирте, глицерине, пиридине и гликоле. Не растворяется в эфире и других органических растворителях. Слабое, но более сильное, чем мочевина, основание: водные растворы меламина имеют слабощелочную реакцию.

Меламин очищают перекристаллизацией из воды.

Количественное определение

Оксалатный метод. Метод основан на способности меламина количественно осаждаться щавелевой кислотой в виде монооксалата меламина $C_3H_6N_6 \cdot C_2H_2O_4$ в условиях, при которых его растворимость в воде минимальна. Высушенный осадок монооксалата меламина растворяют затем в разбавленной серной кислоте и титруют выделившуюся щавелевую кислоту раствором перманганата калия:

$$5(COOH)_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 10CO_2 + 8H_2O$$

Реактивы	Приборы
Щавелевая кислота, 20% раствор в спирте-ректификате	Колбы конические емкостью 50 и 250 *мл*
Этиловый спирт-ректификат	Стаканы химические емкостью 100 *мл*
H_2SO_4, 1 н. раствор	Пипетка емкостью 5 *мл*
$KMnO_4$, 0,05 н. раствор	Мерные цилиндры емкостью 10 и 100 *мл*
Лед	Фильтры Шотта
	Колба Бунзена

Примечание. 0,05 н. раствор $KMnO_4$ приготовляют растворением 1,58 *г* $KMnO_4$ в 1 *л* дистиллированной воды.

Ход определения

Примерно 0,1 *г* меламина, взвешенного с точностью до 0,0002 *г*, растворяют при нагревании в конической колбе емкостью 50 *мл* в 20 *мл* дистиллированной воды до полного растворения пробы. Полученный раствор охлаждают и при непрерывном перемешивании сливают в стакан, в который предварительно налито 5 *мл* 20%-ного раствора щавелевой кислоты. Для количественного переноса исследуемого образца колбочку тщательно ополаскивают 5 *мл* дистиллированной воды, которую приливают в стаканчик.

Смесь выдерживают при температуре ниже 4° С в течение 30 *мин*, а затем фильтруют через фильтр Шотта, используя для полного

переноса осадка часть фильтрата. Осадок на фильтре промывают 5 раз порциями спирта-ректификата по 5 *мл*, предварительно охлажденного до температуры ниже 4° С. Промытый осадок сушат при 105° С в течение 30 *мин*, растворяют в 100 *мл* 1 н. серной кислоты, нагревают до 70° С и титруют 0,05 н. раствором $KMnO_4$ до слабой, сохраняющейся в течение 1 *мин* светло-фиолетовой окраски.

Содержание меламина X (в %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{VF \cdot 0,00315 \cdot 100}{g}$$

где V — объем 0,05 н. раствора $KMnO_4$, израсходованного на титрование, *мл*;

F — поправочный коэффициент 0,05 н. раствора $KMnO_4$;

0,00315 — количество меламина, соответствующее 1 *мл* точно 0,05 н. раствора $KMnO_4$, *г*;

g — навеска меламина, *г*.

Диизоцианаты

Диизоцианаты — продукты взаимодействия фосгена с первичными алифатическими и ароматическими ди- и триаминами.

В табл. 1 приведены физические свойства некоторых диизоцианатов, применяемых для реакции с полиокси- и полиаминосоединениями при получении полиуретанов.

Таблица 1

Физические константы диизоцианатов

Название	Формула	Молекулярный вес	ρ_4^{20}	n_D^{20}	$T_{пл}$, °С	$T_{кип}$, °С/*мм рт. ст.*
1,6-Гександиизоцианат . . .	$[(CH_2)_3NCO]_2$	168,19	1,0460	1,4530	—67	127/10
2,4-Толуилендиизоцианат . .	$CH_3C_6H_3(NCO)_2$	174,15	1,2178	1,5678	21,8	121/10
n-Фенилендиизоцианат . . .	$C_6H_4(NCO)_2$	160,13	1,4407	—	96	110/12

Диизоцианаты за небольшим исключением представляют собой жидкости с резким запахом. *Весьма токсичны*. Относятся к веществам раздражающего действия, поражающим слизистые оболочки органов дыхания и глаз. При попадании на кожу могут вызывать дерматиты.

Алифатические диизоцианаты, такие, как гексаметилендиизоцианат, более летучи, чем толуилендиизоцианаты, и следовательно более опасны.

Все работы с диизоцианатами следует проводить в хорошо вентилируемых вытяжных шкафах, применяя защитные очки и перчатки. При попадании диизоцианатов на кожу следует промыть пораженное место разбавленным спиртом, а затем водой.

Количественное определение

Определение аминного эквивалента. Аминный эквивалент — характеристика реакционной способности изоцианатных групп — может быть определен для любого диизоцианата. Аминным эквивалентом называют число граммов диизоцианата, вступающего в реакцию с 1 *моль* вторичного амина с образованием производных мочевины:

$$R'_2NH + R{-}N{=}C{=}O \longrightarrow R'_2N{-}CO{-}NH{-}R$$

Реактивы

HCl, 0,5 н. раствор
Изопропиловый спирт
Толуол
Дибутиламин, 2 н. раствор в толуоле
Бромфеноловый синий, 0,5% раствор

Приборы

Колбы конические емкостью 250 *мл*

Ход определения

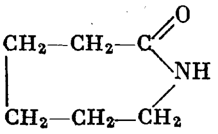
В две чистые сухие колбы Эрленмейера емкостью 250—500 *мл* с пришлифованными пробками вносят навески диизоцианата (1—3 *г*), взвешенные с точностью до 0,0002 *г*, приливают пипеткой по 25 *мл* толуола и после растворения взбалтыванием добавляют по 20 *мл* 2 н. раствора дибутиламина в толуоле. Колбы закрывают пробками, хорошо перемешивают содержимое и выдерживают 30 *мин* при комнатной температуре. Затем добавляют по 100 *мл* изопропилового спирта и титруют 0,5 н. раствором HCl в присутствии индикатора — бромфенолового синего до появления желтой окраски. Параллельно проводят контрольный опыт без навески диизоцианата.

Аминный эквивалент A рассчитывают по формуле:

$$A = \frac{g}{(V_2 - V_1)F}$$

где g — навеска диизоцианата, *мг*;
V_2 — объем 0,5 н. раствора HCl, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;
V_1 — объем 0,5 н. раствора HCl, израсходованного на титрование рабочей пробы, *мл*;
F — поправочный коэффициент 0,5 н. раствора HCl.

ε-*Капролактам*



$C_6H_{11}ON$

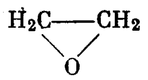
Молекулярный вес	113,16
Плотность ρ^{75}	1,02
Показатель преломления	
n_D^{70}	1,4784
n_D^{75}	1,4768
Температура плавления, °С	68—70
Температура кипения, °С	262,5; 139 (12 *мм рт. ст.*)

Белые кристаллы, хорошо растворимые в воде (525 *г* в 100 *г* воды), спирте, эфире, бензоле, хлороформе и других органических растворителях. Водные растворы кислот и щелочей гидролизуют его до ε-аминокапроновой кислоты.

ε-Капролактам очищают от примесей перекристаллизацией из этилацетата или перегонкой в вакууме. Чистоту продукта проверяют по температуре плавления.

α-*Окиси*

Окись этилена (этиленоксид)



C_2H_4O

Молекулярный вес	44,05
Плотность ρ_4^4	0,8909
Показатель преломления n_D^7	1,364
Температура плавления, °С	—111,7
Температура кипения, °С	10,73

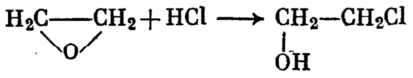
Бесцветный газ с эфирным запахом. Хорошо растворяется в воде, спиртах, эфире, хлороформе, четыреххлористом углероде, диоксане, ацетоне.

Окись этилена с воздухом образует взрывоопасные смеси: 75 *г/м*^{3} (760 *мм рт. ст.*), 102 *г/м*^{3} (60 *мм рт. ст.*). Пределы воспламеняемости в смеси с воздухом 3—80%. *Обладает наркотическим действием*. Предельно допустимая концентрация в воздухе 1 *мг/м*^{3}. Все работы с окисью этилена, ввиду его ядовитости и взрывоопасности необходимо проводить в вытяжном шкафу с соблюдением мер предосторожности.

Чистая окись этилена, применяемая для полимеризации, должна содержать основного вещества не менее 99,5—99,8%.

Количественное определение

Метод основан на взаимодействии окиси этилена с соляной кислотой с образованием этиленхлоргидрина:



Реакция протекает количественно при комнатной температуре.

Реактивы

HCl, 0,5 н. раствор в насыщенном растворе NaCl
NaOH, 0,5 н. раствор
Метиловый оранжевый, 0,5% спиртовый раствор

Приборы

Ампула стеклянная шариковая диаметром 15—20 *мм*
Колбы конические емкостью 150 *мл*
Водяная баня со льдом

Ход определения

0,5—0,8 *г* окиси этилена отбирают в стеклянную шариковую ампулу. Для этого пустую ампулу взвешивают с точностью до 0,0002 *г*, затем опускают капиллярный конец ее в сосуд с окисью этилена и шарик ампулы охлаждают кусочком твердой двуокиси углерода, завернутым в асбестовую ткань. После наполнения ампулу вынимают из сосуда и запаивают на горелке, не прекращая охлаждения, затем выдерживают в течение 10 *мин* при комнатной температуре и взвешивают.

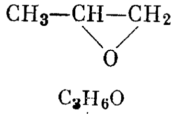
Ампулу вносят в коническую колбу емкостью 150 *мл*, содержащую 50 *мл* 0,5 н. раствора HCl в насыщенном растворе NaCl. Колбу закрывают резиновой пробкой, через которую проходит стеклянная палочка. Содержимое колбы охлаждают в бане со льдом в течение 15—20 *мин*. Затем разбивают ампулу с окисью этилена при помощи стеклянной палочки и выдерживают при комнатной температуре 40—45 *мин*, периодически взбалтывая. Избыток соляной кислоты оттитровывают 0,5 н. раствором NaOH в присутствии метилового оранжевого.

Содержание окиси этилена X (в %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot 1{,}07 \cdot 0{,}022 \cdot 100}{g}$$

где V — объем точно 0,5 н. раствора HCl в насыщенном растворе NaCl, *мл*;
V_1 — объем точно 0,5 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование, *мл*;
1,07 — поправочный коэффициент на неполноту реакции окиси этилена с соляной кислотой;
0,022 — количество окиси этилена, соответствующее 1 *мл* точно 0,5 н. раствора NaOH, *г*;
g — навеска окиси этилена, *г*.

Окись пропилена (α-пропиленоксид)



C_3H_6O

Молекулярный вес	58,081
Плотность ρ_4^{20}	0,859
Показатель преломления n_D^{20}	1,3667
Температура плавления, °C	—104,4
Температура кипения, °C	34,5—34,9

Бесцветная жидкость. При 20° С смешивается с водой в соотношении 1 : 1,5 (по объему). Образует азеотропную смесь с водой (1% воды) с температурой кипения 39,8° С. Обладает раздражающим и слабо наркотическим действием. Предельно допустимая концентрация в воздухе 1 *мг/м*³. Температура воспламенения — 30° С.

Чистая окись пропилена, применяемая для полимеризации, должна содержать 99,5—99,9% основного вещества.

Количественное определение

Анализ проводят по методике, описанной для окиси этилена. Содержание окиси пропилена X (в %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot 1{,}07 \cdot 0{,}029 \cdot 100}{g}$$

где V — объем точно 0,5 н. раствора HCl в насыщенном растворе $NaCl$, *мл*;

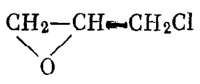
V_1 — объем точно 0,5 н. раствора $NaOH$, израсходованного на титрование, *мл*;

1,07 — поправочный коэффициент на неполноту реакции окиси пропилена с соляной кислотой;

0,029 — количество окиси пропилена, соответствующее 1 *мл* точно 0,5 н. раствора $NaOH$, *г*;

g — навеска окиси пропилена, *г*.

Эпихлоргидрин (3-хлор-1,2-эпоксипропан)



C_3H_5OCl

Молекулярный вес	92,53
Плотность ρ_4^{20}	1,1807
Показатель преломления n_D^{20}	1,4381
Температура плавления, °С	—25,6
Температура кипения, °С	116,1

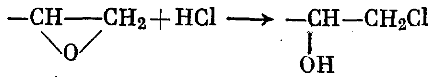
Бесцветная подвижная жидкость с характерным приятным запахом. Плохо растворим в воде: в 100 *г* воды растворяется 5 *г* эпихлоргидрина. Растворяется в спиртах, кетонах, простых и сложных эфирах, ароматических и хлорированных углеводородах. Гидролизуется щелочами.

Взрывоопасен, температура вспышки 40,5° С. Токсичен. Пары раздражают слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей. При длительном контакте может вызвать дерматиты. Предельно допустимая концентрация 1 *мг/м*³. При попадании на кожу эпихлоргидрин необходимо быстро смыть водой с мылом.

Эпихлоргидрин очищают перегонкой из колбы с елочным дефлегматором при нагревании на глицериновой бане в вытяжном шкафу.

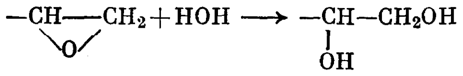
Количественное определение

Метод основан на способности эпоксидной группы, входящей в состав молекулы, присоединять хлористый водород с образованием хлоргидрина и сводится к определению содержания эпоксидных групп:



По разности количеств введенной и непрореагировавшей кислоты рассчитывают содержание эпоксидных групп.

Для проведения реакции гидрохлорирования используют различные растворители: ацетон, пиридин, смесь хлороформа с пиридином, диоксан, сложные эфиры. Растворители перед употреблением необходимо тщательно высушить, так как большие количества воды могут вызывать катализируемую кислотой реакцию гидратации эпоксидных групп:



Гидрохлорирование с применением раствора хлористого водорода в ацетоне

Реактивы	Приборы
HCl, 0,2 н. раствор в ацетоне	Колбы конические с пришлифованными пробками емкостью 250 *мл*
NaOH, 0,1 н. раствор	Пипетка емкостью 30 *мл*
Ацетон	Цилиндр мерный емкостью 10 *мл*
Фенолфталеин, 1% спиртовый раствор	

Примечание. 0,2 н. раствор HCl в ацетоне приготовляют добавлением к 1 *л* сухого перегнанного ацетона 17 *мл* концентрированной HCl (ρ = 1,18 ÷ 1,19).

Ход определения

Навеску эпихлоргидрина (0,2—0,3 *г*), взвешенную с точностью до 0,0002 *г*, помещают в коническую колбу и добавляют пипеткой 30 *мл* раствора HCl в ацетоне. Колбу закрывают пробкой, выдерживают 2,5 *ч*, затем вводят 10 *мл* ацетона (чтобы предотвратить помутнение раствора при титровании). После перемешивания избыток HCl оттитровывают 0,1 н. раствором NaOH в присутствии фенолфталеина.

Анализируют две пробы. Параллельно в тех же условиях проводят контрольный опыт. Из полученных результатов принимают среднее значение.

Содержание эпихлоргидрина X (в %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2)\,F \cdot 0{,}00925 \cdot 100}{g}$$

где V_1 — объем 0,1 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;

V_2 — объем 0,1 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование рабочей пробы, *мл*;

F — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора NaOH;

0,00925 — количество эпихлоргидрина, соответствующее 1 *мл* точно 0,1 н. раствора NaOH;

g — навеска эпихлоргидрина, *г*.

Гидрохлорирование с применением раствора хлористого водорода в *пиридине*

Реактивы	Приборы
HCl, 0,2 н. раствор в пиридине	Колбы круглодонные с пришлифованными шариковыми холодильниками емкостью 250 *мл*
NaOH, 0,1 н. раствор	Пипетка емкостью 30 *мл*
Фенолфталеин, 1% спиртовый раствор	

Примечание. 0,2 н. раствор HCl в пиридине приготовляют, осторожно приливая 17 *мл* концентрированной HCl (ρ = 1,18 ÷ 1,19) к 1 *л* сухого пиридина.

Ход определения

В круглодонную колбу помещают 0,2—0,3 *г* эпихлоргидрина, взвешенного с точностью до 0,0002 *г*, приливают пипеткой 30 *мл* раствора HCl в пиридине и содержимое колбы нагревают с обратным холодильником на глицериновой бане при 115—120° С в течение 30 *мин*. После охлаждения колбы холодильник и шлиф промывают 40—50 *мл* дистиллированной воды, добавляют 5—6 капель фенолфталеина и содержимое колб титруют 0,1 н. раствором NaOH до устойчивой розовой окраски.

Анализируют две пробы. Параллельно в тех же условиях проводят контрольный опыт. Из полученных результатов принимают среднее значение.

Содержание эпихлоргидрина рассчитывают по формуле, приведенной на стр. 54.

Примечание. Заполнять пипетки раствором HCl в пиридине следует в вытяжном шкафу при помощи груши, так как пиридин токсичен.

Олефины

Этилен

	Молекулярный вес	28,05
$CH_2{=}CH_2$	Плотность по отношению к воздуху (0° С, 760 *мм рт. ст.*)	0,9740
C_2H_4	Температура плавления, °С	—169,5
	Температура кипения, °С	—103,8

Бесцветный горючий газ со слабым запахом.

С воздухом образует взрывоопасные смеси состава 3—34 объем. %. Температура воспламенения газо-воздушной смеси 542—547° С (760 *мм рт. ст.*).

Для полимеризации применяется тщательно очищенный этилен, так как примеси (водород, кислород, окись углерода, метан, углеводороды C_2—C_5, ацетилен и вода) ухудшают свойства полимеров. В лабораторных условиях технический продукт подвергают очистке от кислородсодержащих примесей и углеводородов (C_3 и выше) пропусканием через ряд очистительных колонок, заполненных активированным углем марки АР-3 или АГ-3. От влаги этилен сушат в колонках, заполненных гранулированным едким кали, активированным силикагелем и окисью алюминия.

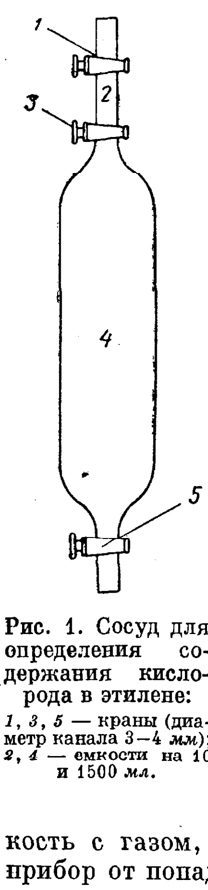


Рис. 1. Сосуд для определения содержания кислорода в этилене:
1, 3, 5 — краны (диаметр канала 3–4 *мм*); *2, 4* — емкости на 10 и 1500 *мл*.

Количественное определение примесей

Для количественного определения содержания примесей в этилене применяют хроматографические, колориметрические и титриметрические методы анализа *. В данной книге описаны методы определения кислорода и влаги, как наиболее часто встречающиеся в лабораторной практике.

Определение кислорода. Метод основан на взаимодействии кислорода с аммиачным раствором хлористой меди (I) с образованием окрашенного в синий цвет комплекса:

$$Cu_2Cl_2 + 4NH_3 \longrightarrow [Cu_2(NH_3)_4]Cl_2$$

$$[Cu_2(NH_3)_4]Cl_2 + 2NH_3 + {}^1/_2O_2 + 2NH_4Cl \longrightarrow$$

$$\longrightarrow 2[Cu(NH_3)_4]Cl_2 + H_2O$$

Определение комплекса проводят колориметрически в сосуде, изображенном на рис. 1.

Перед началом анализа тщательно смазывают краны и проверяют прибор на герметичность. К одному из кранов *1* или *5* присоединяют емкость с газом, к другому — гидравлический затвор, изолирующий прибор от попадания воздуха. Отбор пробы осуществляется продуванием через прибор исследуемого газа в количестве, в 7—10 раз превышающем объем прибора. После заполнения прибора газом краны *3* и *5* закрывают. Прибор отсоединяют и поворотом крана *5* сообщают его с атмосферой.

В емкость *2* с помощью капилляра, введенного через кран *1*, быстро наливают аммиачный раствор Cu_2Cl_2, вынимают капилляр

* См., например: М. И. Дементьева, Анализ углеводородных газов, Госхимиздат, 1959; Анализ полимеризационных пластмасс, Изд. «Химия», 1967.

и закрывают кран. При этом газ из емкости *2* вытесняется. Если реактив в емкости *2* имеет голубоватую окраску, необходимо подобрать к нему контрольную пробу. Для этого в пробирку наливают насыщенный раствор NH_4Cl и титруют раствором $CuSO_4$ из микробюретки до получения такой же окраски раствора, как в емкости *2*. Затем открывают кран *3* и энергичным встряхиванием переводят реактив в емкость *4*. Встряхивание продолжают до тех пор, пока интенсивность окраски поглотительного раствора не станет постоянной. После этого раствор снова переводят в емкость *2* и титруют контрольную пробу раствором $CuSO_4$, пока она не окрасится в тот же цвет, что и раствор в емкости *2*. Для сравнения окраски оба раствора помещают перед освещенным экраном.

Содержание кислорода в исследуемом газе X (в объемн. %) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{aF \cdot 0{,}28 \cdot 100}{V}$$

где a — количество 0,05 н. раствора $CuSO_4$, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;

F — поправочный коэффициент 0,05 н. раствора $CuSO_4$;

0,28 — объем кислорода при нормальных условиях, соответствующий 1 *мл* точно 0,05 н. раствора $CuSO_4$, *мл*;

V — объем анализируемого газа, приведенный к нормальным условиям, *мл*.

Точность определения кислорода при содержании его 0,01—0,0005 объемн. % составляет 10—15 отн. %.

Приготовление реактивов

Аммиачный раствор хлористой меди (I). В колбу емкостью 1 *л*, заполненную чистыми медными стружками и снабженную пробкой с сифоном, наливают 800 *мл* дистиллированной воды, в которой растворяют 30 *г* NH_4Cl и 10 *г* Cu_2Cl_2 при нагревании на водяной бане. Затем в раствор вводят 120 *мл* 25%-ного раствора аммиака. При этом раствор приобретает синюю окраску, которая исчезает при нагревании до 70° С и вновь может появляться при длительном хранении раствора.

Раствор хлористого аммония. К 800 *мл* насыщенного при комнатной температуре раствора NH_4Cl приливают 200 *мл* раствора аммиака.

0,05 н. раствор сернокислой меди. 12,49 *г* кристаллической $CuSO_4$ растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 1 *л* и доводят водой до метки. Раствор тщательно перемешивают.

Определение поправочного коэффициента 0,05 н. раствора $CuSO_4$. 25 *мл* приготовленного раствора $CuSO_4$ переносят в коническую колбу, прибавляют 2—3 *мл* ледяной уксусной кислоты и 10 *мл* раствора KI. Выделившийся иод титруют раствором $Na_2S_2O_3$, прибавляя к концу титрования 2—3 *мл* раствора крахмала:

$$2CuSO_4 + 4KI \longrightarrow Cu_2I_2 + 2K_2SO_4 + I_2$$

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

Поправочный коэффициент F вычисляют по формуле:

$$F = \frac{aK}{25}$$

где *a* — количество 0,05 н. раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованного на титрование, *мл*;

К — поправочный коэффициент 0,05 н. раствора $Na_2S_2O_3$.

Определение влаги (на ручной электрометрической установке). Содержание влаги в этилене определяют электрометрически с помощью реактива Фишера. Реакция реактива Фишера с водой протекает в две стадии, причем вода принимает участие только в первой стадии:

$$C_5H_5N\cdot I_2 + C_5H_5N\cdot SO_2 + C_5H_5N + H_2O \longrightarrow 2C_5H_5\overset{+}{N}\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown I\end{matrix} + C_5H_5\overset{+}{N}\diagdown_{O}\diagup\overset{-}{S}O_2$$

$$C_5H_5\overset{+}{N}\diagdown_{O}\diagup\overset{-}{S}O_2 + CH_3OH \longrightarrow C_5H_5\overset{+}{N}\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown CH_3O\overset{-}{S}O_3\end{matrix}$$

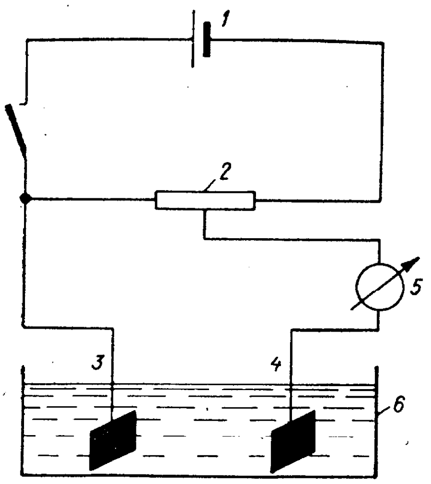


Рис. 2. Электрическая схема ручной электрометрической установки:

1 — батарея напряжения (1,28—1,5 *в*); *2* — переменное сопротивление на 2000—10000 *ом*; *3*, *4* — платиновые электроды; *5* — микроамперметр на 100—150 *ма*; *6* — сосуд для титрования.

Схема ручной электрометрической установки изображена на рис. 2. К платиновым электродам *3* и *4*, погруженным в исследуемый раствор, прилагают небольшую разность потенциалов от батареи *1*, которая уравновешивается э. д. с. поляризации раствора. Ток в цепи не протекает и стрелка микроамперметра не отклоняется. Как только появляется избыток реактива Фишера — окислителя, катод деполяризуется, в результате чего в цепи проходит ток и стрелка прибора отклоняется. Сила тока в цепи при титровании зависит от величины поверхности платиновых электродов, расстояния между ними и напряжения, поданного на электроды.

Ход определения

В ловушку (рис. 3) вливают из бюретки разбавленный реактив Фишера с водным эквивалентом 0,0002—0,0005 *г/мл* в количестве, необходимом для погружения электродов; при этом стрелка микроамперметра отклоняется за пределы шкалы. В это время через ловушку при включенной магнитной мешалке пропускают исследуемый газ до тех пор, пока стрелка микроамперметра не остановится на заданном делении шкалы, установленном экспериментально при определении водного эквивалента разбавленного раствора Фишера. Затем в ловушку вводят из бюретки точное количество реактива

Фишера (1,0—5,0 *мл*) и пропускают анализируемый газ до тех пор, пока стрелка микроамперметра не займет вновь прежнего положения. На газовых часах отмечают объем газа, пропущенного через ловушку.

Содержание влаги в этилене X (в $г/м^3$) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{aK \cdot 1000}{V}$$

где a — объем реактива Фишера, взятый для анализа, *мл*;

K — водный эквивалент реактива Фишера, *г/мл*;

V — объем анализируемого газа, приведенный к нормальным условиям, $м^3$.

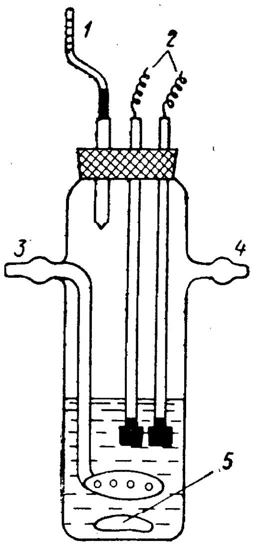


Рис. 3. Ловушка для определения содержания влаги в этилене:

1 — микробюретка; 2 — платиновые электроды; 3 — трубка для ввода анализируемого газа; 4 — трубка для вывода газа, присоединенная к газовым часам; 5 — магнитная мешалка.

Приготовление реактива Фишера

В лаборатории реактив Фишера готовят по следующей рецептуре:

Иод металлический, *г*	85
Пиридин (абсолютированный), *мл*	265
Метиловый спирт (абсолютированный), *мл* .	665
Сернистый газ (осушенный), *г*	65—75

В сухую склянку из темного стекла вносят 85 *г* металлического иода и 265 *мл* пиридина, склянку плотно закрывают и выдерживают при комнатной температуре при периодическом взбалтывании до полного растворения иода. Затем добавляют 665 *мл* метилового спирта, закрывают склянку пробкой и тщательно взбалтывают. Помещают склянку в холодную воду со льдом и насыщают раствор сернистым газом через стеклянную трубку, доходящую до дна склянки, до тех пор, пока вес склянки с содержимым не увеличится на 65—75 *г*.

Определение водного эквивалента реактива Фишера. В колбу для титрования (рис. 4) наливают абсолютированный метиловый спирт в количестве, необходимом для погружения электродов, и титруют реактивом Фишера влагу, содержащуюся в нем (следы) и влагу, адсорбированную стенками сосуда и электродами. Титрование заканчивают, когда стрелка микроамперметра установится на определенном делении шкалы и останется в таком положении в течение 1—1,5 *мин*. Расход реактива не фиксируют.

Затем через отверстие в пробке, закрытое заглушкой, вносят навеску воды из капельницы, взвешенную с точностью до 0,0002 *г*, и оттитровывают влагу реактивом Фишера.

Водный эквивалент реактива Фишера K (в *г/мл*) и содержание влаги X (в вес. %) в анализируемой пробе вычисляют по формулам:

$$K = \frac{b}{a}; \quad X = \frac{a_1 K \cdot 100}{b_1}$$

где b и b_1 — навески воды и анализируемой пробы, *г*;
a и a_1 — количество реактива Фишера, израсходованного на титрование навески воды и анализируемой пробы, *мл*.

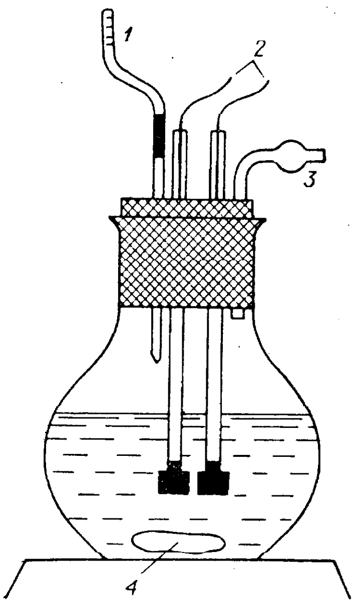


Рис. 4. Колба для титрования влаги реактивом Фишера:
1 — микробюретка; 2 — платиновые электроды; 3 — трубка, заполненная $CaCl_2$; 4 — магнитная мешалка.

Для получения водного эквивалента 0,0002—0,0005 *г/мл* исходный реактив Фишера с водным эквивалентом 0,003—0,005 *г/мл* разбавляют смесью метилового спирта с пиридином в отношении 2,5 : 1.

Пропилен

$CH_2{=}CH{-}CH_3$	Молекулярный вес	42,078
C_3H_6	Плотность ρ_4^{20} (при давлении насыщенного пара) . .	0,5139
	Температура плавления, °C	—185,25
	Температура кипения, °C	—47,70

Бесцветный горючий газ со слабым запахом. *С воздухом образует взрывоопасные смеси* состава 2,0—11,1 объемн. %. Температура самовоспламенения 455° С.

Для получения полипропилена требуется тщательная очистка пропилена от кислородсодержащих и других примесей. Содержание кислорода не должно превышать 0,005%. Очищают и анализируют газ теми же методами, которые описаны для этилена.

Винильные соединения

Акрилонитрил

$CH_2{=}CH{-}CN$	Молекулярный вес	53,06
	Плотность ρ^{20}	0,806
	Показатель преломления n_D^{20}	1,3911
C_3H_3N	Температура плавления, °C	—83
	Температура кипения, °C	78,5

Бесцветная прозрачная жидкость с запахом пиридина. Смешивается с большинством полярных и неполярных органических растворителей, в воде при 20° С растворяется 7,3%. При хранении без ингибитора полимеризуется. При 20° С в акрилонитриле растворяется 3,1% воды.

Сильнодействующий яд: обладает общим токсическим действием, раздражает слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей, действует на кожу. При попадании на кожу следует немедленно

смыть водой с мылом. *С воздухом образует взрывоопасные смеси* состава 3—17 объемн. %. Работу с акрилонитрилом следует проводить в вытяжном шкафу.

В качестве примесей акрилонитрил может содержать альдегиды, перекисные соединения, воду и ингибитор (гидрохинон, пирогаллол, органические основания, нитросоединения). Для очистки от примесей высушенный цеолитом марки NaA мономер перегоняют дважды из колбы с дефлегматором длиной 50—60 *см* или на ректификационной колонке, добавив в перегонную колбу 0,01—0,1% гидрохинона. Перегнанный мономер при комнатной температуре не следует хранить без ингибитора более двух-трех дней.

Количественное определение

Сульфитный метод. Метод основан на взаимодействии акрилонитрила с сульфитом натрия с выделением щелочи:

$$CH_2{=}CH{-}CN + Na_2SO_3 + H_2O \longrightarrow NaSO_3CH_2CH_2CN + NaOH$$

Выделившуюся щелочь оттитровывают кислотой в присутствии тимолфталеина.

Реактивы	Приборы
Na_2SO_3, свежеприготовленный 0,25 *М* раствор	Колбы конические с пришлифованными пробками емкостью 150 *мл*
HCl, 0,1 н. раствор	Пикнометр емкостью 25 *мл*
Тимолфталеин, 0,1% раствор в 90%-ном спирте	Капельница для взятия навески
	Пипетки емкостью 5 и 25 *мл*

Ход определения

В пикнометр наливают 3—4 *мл* дистиллированной воды, помещают 0,3—0,35 *г* акрилонитрила, взвешенного с точностью до 0,0002 *г*, доводят объем дистиллированной водой до метки (20° С) и тщательно перемешивают. Пипеткой переносят 5 *мл* раствора в колбу, содержащую 25 *мл* раствора Na_2SO_3 и выдерживают в течение 30 *мин* при комнатной температуре. Выделившуюся щелочь титруют 0,1 н. раствором HCl в присутствии 5 капель тимолфталеина до исчезновения окраски.

Анализируют две пробы. В тех же условиях проводят контрольный опыт, вводя вместо раствора акрилонитрила 5 *мл* дистиллированной воды. Из полученных результатов принимают средний.

Содержание акрилонитрила X (в %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2)\,F \cdot 0{,}0053 \cdot 25 \cdot 100}{5g}$$

где V_1 — объем 0,1 н. раствора HCl, израсходованного на титрование рабочей пробы, *мл*;

V_2 — объем 0,1 н. раствора HCl, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;

F — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора HCl;
0,0053 — количество акрилонитрила, соответствующее 1 *мл* точно 0,1 н. раствора HCl, *г*;
g — навеска акрилонитрила, *г*.

Метод гидролиза. Метод основан на способности акрилонитрила присоединять по двойной связи этиловый спирт с образованием

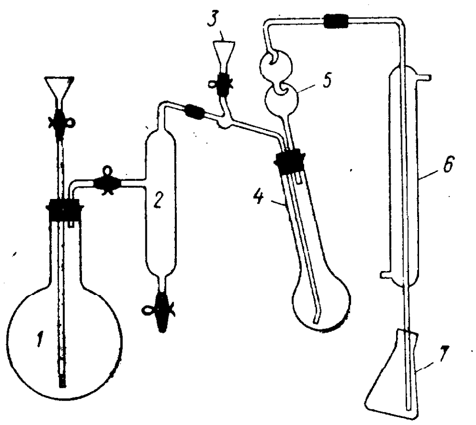


Рис. 5. Прибор для проведения гидролиза:
1 — парообразователь; 2 — сборник конденсата; 3 — воронка; 4 — колба Кьельдаля; 5 — каплеотбойник; 6 — холодильник; 7 — приемник.

высококипящего β-этоксипропионитрила и гидролизе последнего с выделением аммиака:

$$CH_2{=}CH{-}CN + CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_3CH_2OCH_2CH_2CN$$

$$CH_3CH_2OCH_2CH_2CN + NaOH + H_2O \longrightarrow CH_3CH_2OCH_2CH_2COONa + NH_3$$

Выделившийся аммиак поглощается серной кислотой, избыток которой оттитровывают щелочью.

Реактивы

Спирт этиловый-ректификат
Натрий металлический
H_2SO_4, 0,5 н. раствор
NaOH 0,5 н. и 10% растворы
Фенолфталеин, 1% раствор

Приборы

Конические колбы с пришлифованными пробками емкостью 250 *мл*
Прибор для проведения гидролиза (рис. 5)
Цилиндры мерные емкостью 50 и 100 *мл*
Пипетка Лунге — Рея или капельница для взятия пробы

Ход определения

В коническую колбу наливают 100 *мл* этилового спирта и растворяют в нем небольшой кусочек металлического натрия. Затем вносят 0,15—0,20 *г* акрилонитрила, взвешенного с точностью до 0,0002 *г*, и выдерживают колбу 1 *ч*. Гидролиз β-этоксипропионитрила и поглощение аммиака проводят в приборе, изображенном на рис. 5. Реакционную смесь и спирт после ополаскивания колбы переносят в колбу для гидролиза *4*, закрывают ее и через воронку *3*

добавляют 100 *мл* 10%-ного раствора NaOH. В коническую колбу-приемник 7 наливают 50 *мл* 0,5 н. раствора H_2SO_4 и нижний конец холодильника опускают в кислоту. Выделившийся аммиак отгоняют из реакционной смеси в течение 2 *ч* с водяным паром, после чего избыток H_2SO_4 оттитровывают 0,5 н. раствором NaOH.

Анализируют две пробы; одновременно в тех же условиях проводят контрольный опыт без навески акрилонитрила. Из полученных результатов принимают среднее значение.

Содержание акрилонитрила X (в %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2)\,F \cdot 0{,}0265 \cdot 100}{g}$$

где V_1 — объем 0,5 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;

V_2 — объем 0,5 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование рабочей пробы, *мл*;

F — поправочный коэффициент 0,5 н. раствора NaOH;

0,0265 — количество акрилонитрила, соответствующее 1 *мл* точно 0,5 н. раствора NaOH, *г*;

g — навеска акрилонитрила, *г*.

Винилацетат

$CH_2{=}CH{-}O{-}COCH_3$

$C_4H_6O_2$

Молекулярный вес	86,05
Плотность ρ_4^{20}	0,932
Показатель преломления n_D^{20}	1,3953
Температура плавления, °C	—100,2
Температура кипения, °C	73

Прозрачная бесцветная жидкость с характерным запахом. Хорошо растворяется в большинстве органических растворителей; в воде при 20° C растворяется 2,5%. Легко гидролизуется. При хранении без ингибитора полимеризуется.

С воздухом образует взрывоопасные смеси состава 2,6—13,4 объемн. %. Температура вспышки от —5 до —8° C. Обладает наркотическим и общетоксическим действием, раздражает глаза и верхние дыхательные пути.

Винилацетат особенно чувствителен к незначительным следам примесей, которые даже при инициированной полимеризации приводят к невоспроизводимым результатам и вызывают значительные индукционные периоды. В качестве примесей в винилацетате могут присутствовать уксусная кислота, уксусный и кротоновый альдегиды, ацетон, этилидендиацетат, дивинилацетилен, вода и ингибитор (гидрохинон, резинат меди). Особенно вредными примесями, замедляющими полимеризацию, являются альдегиды и дивинилацетилен. Высушенный цеолитом, марки NaA винилацетат очищают от примесей двукратной перегонкой при атмосферном давлении на ректификационной колонке высотой ~100 *см*, заполненной стеклянными

спиралями, добавив в перегонную колбу 0,01—0,1% гидрохинона или резината меди. Перегнанный мономер не следует хранить при комнатной температуре без ингибитора более двух-трех дней.

Количественное определение

Методы основаны на способности винилацетата присоединять бром по двойной связи:

$$\underset{\displaystyle|\atop\displaystyle O{-}COCH_3}{CH_2{=}CH} + Br_2 \longrightarrow \underset{\displaystyle|\atop\displaystyle O{-}COCH_3}{CH_2Br{-}CHBr}$$

Избыток брома при взаимодействии с иодистым калием выделяет иод, который оттитровывают раствором тиосульфата натрия:

$$Br_2 + 2KI \longrightarrow I_2 + 2KBr$$

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

Бромид-броматный метод неприменим для анализа винилацетата.

Метод Кауфмана

Реактивы

Раствор Кауфмана
KI, 10% раствор
$Na_2S_2O_3$, 0,1 н. раствор
Крахмал, 1% раствор

Приборы

Колбы конические с пришлифованными пробками емкостью 250 *мл*
Цилиндр мерный емкостью 25 *мл*
Пипетка Лунге — Рея или капельница для взятия навески

Примечание. Для приготовления раствора Кауфмана в 1 *л* перегнанного метилового спирта растворяют 140 *г* высушенного при 130° С NaBr (или KBr). Через 2—3 дня раствор фильтруют и добавляют 5,1—5,2 *мл* брома. Раствор перемешивают и выдерживают 12—15 дней для установления постоянного титра.

Ход определения

В колбу из бюретки наливают 40 *мл* раствора Кауфмана и вносят 0,1—0,2 *г* винилацетата, взвешенного с точностью до 0,0002 *г*. Содержимое колбы перемешивают и выдерживают 20 *мин*. Затем добавляют 10 *мл* раствора KI и после перемешивания выделившийся иод титруют 0,1 н. раствором $Na_2S_2O_3$, добавляя в конце титрования крахмал.

Анализируют две пробы. Одновременно в тех же условиях приводят контрольный опыт. Из полученных результатов принимают среднее значение.

Содержание винилацетата X (в %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2)\,F \cdot 0{,}0043 \cdot 100}{g}$$

где V_1 — объем 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;

V_2 — объем 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованного на титрование рабочей пробы, *мл*;

F — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$;
0,0043 — количество винилацетата, соответствующее 1 *мл* точно 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, *г*;
g — навеска винилацетата, *г*.

Метод титрования раствором брома

Реактивы	Приборы
Бром, 0,1 н. раствор в ледяной уксусной кислоте	Колба мерная с пришлифованной пробкой емкостью 100 *мл*
Уксусная кислота, 50% раствор	Колбы конические с пришлифованными пробками емкостью 250 *мл*
KI, 10% раствор	Пипетки градуированные емкостью 1 и 10 *мл*
$Na_2S_2O_3$, 0,1 н. раствор	Цилиндры мерные емкостью 10 и 100 *мл*
Крахмал, 0,5% раствор	

Примечание. 0,1 н. раствор брома готовят растворением 8 *г* брома в 100 *мл* ледяной уксусной кислоты.

Ход определения

В мерную колбу наливают 50 *мл* уксусной кислоты, закрывают пробкой и взвешивают с точностью до 0,0002 *г*. Затем пипеткой вносят 0,4 *мл* винилацетата и снова взвешивают, после чего заполняют колбу до метки уксусной кислотой. Содержимое колбы тщательно перемешивают и отбирают 10 *мл* раствора в коническую колбу, содержащую 100 *мл* охлажденной до 5° С дистиллированной воды.

После перемешивания в коническую колбу по каплям приливают раствор брома до слабо-желтого окрашивания, а затем еще 0,5—1 *мл* с таким расчетом, чтобы расход составил целое число миллилитров. Затем в колбу добавляют 10 *мл* раствора KI и выделившийся иод титруют 0,1 н. раствором $Na_2S_2O_3$ в присутствии крахмала.

Анализируют две пробы. Параллельно в тех же условиях проводят контрольный опыт, добавляя в колбу вместо раствора винилацетата 10 *мл* уксусной кислоты и равное прилитому к рабочей пробе количество раствора брома.

Содержание винилацетата X (в %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2)\,F \cdot 0{,}0043 \cdot 100 \cdot 100}{g \cdot 10}$$

где V_1 — объем 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;
V_2 — объем 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованного на титрование рабочей пробы, *мл*;
F — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$;
0,0043 — количество винилацетата, соответствующее 1 *мл* точно 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, *г*;
g — навеска винилацетата, *г*.

Эфиры акриловой кислоты

Прозрачные бесцветные жидкости с резким характерным запахом. Хорошо растворяются в большинстве органических растворителей, плохо растворимы в воде. Перегоняются с водяным паром. Могут полимеризоваться при хранении без ингибитора.

Таблица 2

Физические константы эфиров акриловой кислоты

Название	Формула	Молекулярный вес	ρ_4^{20}	n_D^{20}	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C	Растворимость в воде, %
Метилакрилат	$C_4H_6O_2$	86,09	0,956	1,4040	—	80,2	6
Этилакрилат	$C_5H_8O_2$	100,12	0,924	1,4068	−71,2	99,5	<2
Бутилакрилат	$C_7H_{12}O_2$	128,17	0,8998	1,4190	−64,6	147,4	0,13

С воздухом образуют взрывоопасные смеси состава: метилакрилат 2,8—25 объемн. %, этил- и бутилакрилаты от 1,8 объемн. % до насыщения. Оказывают наркотическое и общее токсическое действие. Раздражают слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей, могут вызвать поражения кожи. При попадании на кожу эфиры следует смыть тампоном, смоченным спиртом.

В качестве примесей в эфирах могут присутствовать акриловая кислота, вода, ингибитор (гидрохинон, сера, металлическая медь, резинат меди, *n-трет*-бутилпирокатехин). Для очистки от гидрохинона и кислоты эфиры промывают 2—3 раза 5% раствором соды (на 4 объема мономера применяют 1 объем раствора соды), затем дистиллированной водой до нейтральной реакции. Промытый эфир сушат безводным сульфатом натрия, затем отфильтрованный от сульфата эфир окончательно сушат цеолитом марки NaA. Высушенные мономеры дважды перегоняют из колбы с елочным дефлегматором длиной 50—60 *см* или на ректификационной колонке; в перегонную колбу следует добавить 0,01—0,1% ингибитора (при перегонке метилакрилата — гидрохинон, при перегонке этил- и бутилакрилата — металлическую медь или резинат меди). Перегнанные мономеры не следует хранить при комнатной температуре без ингибитора более двух-трех дней.

Эфиры метакриловой кислоты

Эфиры метакриловой кислоты — прозрачные бесцветные жидкости с резким характерным запахом. Хорошо растворяются в большинстве органических растворителей, незначительно растворимы в воде. Перегоняются с водяным паром. При хранении без ингибитора полимеризуются.

Таблица 3

Физические константы эфиров метакриловой кислоты

Название	Формула	Молекулярный вес	ρ_4^{20}	n_D^{20}	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C
Метилметакрилат	$C_5H_8O_2$	100,12	0,936	1,4150	—48,0	100,0
Этилметакрилат	$C_6H_{10}O_2$	114,15	0,907	1,4130	<—7,5	117,0
Бутилметакрилат	$C_8H_{14}O_2$	142,20	0,895	1,430	<—7,6	163,0

С воздухом образуют взрывоопасные смеси состава: метилметакрилат 4,9—12,5 объемн. %, этилметакрилат от 1,8 объемн. % до насыщения. Температура воспламенения метилметакрилата 10° С. Оказывают наркотическое и общее токсическое действие. Раздражают слизистые оболочки верхних дыхательных путей и глаз.

В качестве примесей в эфирах присутствуют метакриловая кислота, вода, ингибитор. Очистку эфиров метакриловой кислоты проводят аналогично очистке эфиров акриловой кислоты. Перегнанные эфиры не следует хранить при комнатной температуре более двух-трех дней.

Количественное определение свободных акриловой и метакриловой кислот

Метод основан на нейтрализации кислоты щелочью:

$$RCOOH + NaOH \longrightarrow RCOONa + H_2O$$

Реактивы

NaOH, 0,1 н. раствор
Спирт этиловый-ректификат
Фенолфталеин, 1% спиртовый раствор

Приборы

Колбы конические с пришлифованными пробками емкостью 150 *мл*
Пипетка градуированная емкостью 5 *мл*
Цилиндр мерный емкостью 25 *мл*

Ход определения

В колбу наливают 20—25 *мл* предварительно нейтрализованного этилового спирта, вводят 3—4 *г* анализируемого эфира, взвешенного с точностью до 0,001 *г*, и титруют свободную кислоту раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина до первого появления розового окрашивания.

Анализируют две пробы. Из полученных результатов принимают среднее значение.

Содержание акриловой X_1 и метакриловой X_2 кислоты (в %) рассчитывают по формулам:

$$X_1 = \frac{VF \cdot 0{,}0072 \cdot 100}{g}; \quad X_2 = \frac{VF \cdot 0{,}00861 \cdot 100}{g}$$

где V — объем 0,1 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование, *мл*;

F — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора NaOH;

0,0072 — количество акриловой кислоты, соответствующее 1 *мл* точно 0,1 н. раствора NaOH, *г*;

0,00861 — количество метакриловой кислоты, соответствующее 1 *мл* точно 0,1 н. раствора NaOH, *г*;

g — навеска эфира, *г*.

Кислотное число (см. Определение кислотного числа) исследуемого эфира КЧ (в *мг* KOH/*г*) вычисляют по формуле:

$$\text{КЧ} = \frac{VF \cdot 0{,}00561 \cdot 1000}{g}$$

где 0,00561 — титр 0,1 н. раствора KOH, *г/мл*.

Содержание кислоты X (в %) можно рассчитать по формуле:

$$X = \frac{\text{КЧ}_{\text{найд}}}{\text{КЧ}_{\text{теор}}} \cdot 100$$

Для акриловой кислоты $\text{КЧ}_{\text{теор}} = 778{,}7$; для метакриловой $\text{КЧ}_{\text{теор}} = 651{,}8$.

Количественное определение эфиров акриловой и метакриловой кислот

Содержание эфиров акриловой и метакриловой кислот можно определить методами щелочного омыления и бромирования.

Метод щелочного омыления. В зависимости от природы анализируемого эфира для омыления применяют водный или спиртовый раствор щелочи. Спиртовым раствором KOH омыляются все акриловые и метакриловые эфиры. Водным раствором KOH омыляются метил-, этил- и бутилакрилаты, а также метилметакрилат. Для омыления применяют избыток щелочи, который затем оттитровывают кислотой.

Омыление водной щелочью

Реактивы	Приборы
NaOH, 0,5 н. водный раствор	Колбы конические с пришлифованными пробками емкостью 250 *мл*
HCl, 0,5 н. раствор	Капельница для взятия навески
Фенолфталеин, 1% спиртовый раствор	Цилиндр мерный емкостью 50 *мл*

Ход определения

В колбу наливают 30—35 *мл* раствора NaOH и помещают примерно 1 *г* анализируемого эфира, взвешенного с точностью до 0,0002 *г*. Содержание колбы тщательно перемешивают и выдерживают 30—40 *мин*, периодически перемешивая. Избыток щелочи оттитровывают затем кислотой в присутствии фенолфталеина.

Анализируют две пробы. Параллельно в тех же условиях проводят контрольный опыт. Из полученных результатов принимают среднее значение.

Число омыления эфира ЧО (в *мг* КОН/*г*) (см. Определение числа омыления) рассчитывают по формуле:

$$ЧО=\frac{(V_1-V_2)F\cdot 0{,}028\cdot 1000}{g}=\frac{(V_1-V_2)F\cdot 28}{g}$$

где V_1 — объем 0,5 н. раствора HCl, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;

V_2 — объем 0,5 н. раствора HCl, израсходованного на титрование рабочей пробы, *мл*;

F — поправочный коэффициент 0,5 н. раствора HCl;

0,028 — титр 0,5 н. раствора КОН, *г/мл*;

g — навеска эфира, *г*.

Зная теоретическое эфирное число анализируемого эфира и определив число омыления и кислотное число, содержание эфира X (в %) рассчитывают по формуле:

$$X=\frac{ЧО_{найд}-КЧ_{найд}}{ЭЧ_{теор}}$$

Омыление спиртовой щелочью

Реактивы

КОН, 0,5 н. спиртовый раствор
HCl, 0,5 н. раствор
Фенолфталеин, 1% спиртовый раствор

Приборы

Колбы круглодонные емкостью 250 *мл* с пришлифованными шариковыми холодильниками
Трубки с натронной известью
Цилиндр мерный емкостью 50 *мл*
Капельница для взятия навески

Ход определения

В колбу наливают 30—35 *мл* раствора КОН и помещают примерно 1 *г* анализируемого эфира, взвешенного с точностью до 0,0002 *г*. Содержимое колбы перемешивают, колбу закрывают холодильником, к верхнему концу которого присоединяют трубку с натронной известью (чтобы предотвратить поглощение щелочью двуокиси углерода из воздуха), и нагревают колбу на кипящей водяной бане в течение 1,5—2 *ч*. После охлаждения через верх холодильника приливают 50 *мл* дистиллированной воды и избыток щелочи титруют раствором HCl в присутствии фенолфталеина.

Анализируют две пробы. Одновременно в тех же условиях проводят контрольный опыт. Из полученных результатов принимают среднее значение. Расчет ведут по формулам, приведенным в предыдущей методике.

Метод бромирования. Содержание акриловых и метакриловых эфиров можно определить бромид-броматным и дибромпиридинсульфатным методами.

Бромид-броматный метод. Метод основан на способности акриловых и метакриловых эфиров присоединять по двойной связи бром, выделяющийся при подкислении бромид-броматной смеси:

$$5KBr + KBrO_3 + 6HCl \longrightarrow 6KCl + 3H_2O + 3Br_2$$

$$\underset{\substack{|\\ COOR}}{CH_2{=}CH} + Br_2 \longrightarrow CH_2Br{-}\underset{\substack{|\\ COOR}}{CHBr}$$

Избыток брома выделяет при добавлении иодистого калия эквивалентное количество иода, который оттитровывают раствором тиосульфата натрия:

$$2KI + Br_2 \longrightarrow 2KBr + I_2$$

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

Из приведенных реакций следует, что на 1 *моль мономера* расходуется 2 *моль* $Na_2S_2O_3$ и, следовательно, 1 *мл* 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$ расходуется на K граммов эфира:

$$K = \frac{M \cdot 0{,}1}{2 \cdot 1000}$$

где M — молекулярный вес эфира.

Ниже приведены значения K для некоторых эфиров:

Метилакрилат	0,004305
Этилакрилат	0,005060
Этилметакрилат	0,005708
Бутилакрилат	0,006409
Бутилметакрилат	0,007110

Реактивы

KBr — $KBrO_3$, 0,1 н. раствор (приготовление см. на стр. 7)
Уксусная кислота, 50%-ная
HCl, $\rho = 1{,}19$
KI, 10% раствор
$Na_2S_2O_3$, 0,1 н. раствор
Крахмал, 1% раствор

Приборы

Колба мерная емкостью 100 *мл*
Колбы конические с пришлифованными пробками емкостью 500 *мл*
Пипетки емкостью 10 *мл*
Мерные цилиндры емкостью 10 *мл*
Капельница для взятия пробы

Ход определения

В мерную колбу, содержащую 10—15 *мл* уксусной кислоты и взвешенную с точностью до 0,0002 *г*, отвешивают около 2 *г* мономера с точностью до 0,0002 *г* и добавляют уксусную кислоту до метки. В коническую колбу наливают 50 *мл* раствора бромид-бромата калия, 10 *мл* тщательно перемешанного раствора мономера (пипеткой) 10 *мл* соляной кислоты (цилиндром), закрывают колбу пробкой, перемешивают содержимое и выдерживают 20 *мин* на рассеянном свету. Затем вводят 10 *мл* раствора KI (цилиндром) и титруют вы-

делившийся иод раствором $Na_2S_2O_3$, добавляя в конце титрования *крахмал*.

Анализируют две пробы. Параллельно проводят контрольный опыт, вводя в колбу вместо раствора мономера 10 *мл* уксусной кислоты. Из полученных результатов принимают среднее значение.

Содержание эфира X (в %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2)\,FK \cdot 10 \cdot 100}{g}$$

где V_1 — объем 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;

V_2 — объем 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованного на титрование рабочей пробы, *мл*;

F — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$;

K — количество эфира, соответствующее 1 *мл* точно 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, *г*;

g — навеска эфира, *г*.

Примечание. В случае присутствия кислты, содержание эфира рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2)\,FK \cdot 10 \cdot 100}{g} - X_1\,\frac{M_1}{M_2}$$

где X_1 — содержание кислоты, %;

M_1 — молекулярный вес эфира;

M_2 — молекулярный вес кислоты.

Дибромпиридинсульфатный метод. Метод применим для анализа акриловой и метакриловой кислот и всех их эфиров. В основе этого метода лежат реакции, описанные в других методах бромирования.

Реактивы

Дибромпиридинсульфат, 0,1 н. раствор (приготовление см. на стр. 14)
$Hg(OOCCH_3)_2$, 2,5% раствор в ледяной уксусной кислоте
Уксусная кислота ледяная
KI, 30% раствор
$Na_2S_2O_3$, 0,1 н. раствор
Крахмал, 1% раствор

Приборы

Колба мерная емкостью 100 *мл*
Колбы конические с пришлифованными пробками емкостью 500 *мл*
Пипетки емкостью 10 *мл*
Цилиндры мерные емкостью 50 и 100 *мл*
Капельница для взятия пробы

Примечание. Для приготовления 2,5%-ного раствора $Hg(OOCCH_3)_2$ растворяют 25 *г* ртути в 1 *л* ледяной уксусной кислоты.

Ход определения

В мерную колбу наливают 20—25 *мл* ледяной уксусной кислоты помещают навеску исследуемого эфира (0,3—0,4 *г*), взвешенного с точностью до 0,0002 *г*, добавляют до метки ледяную уксусную кислоту и содержимое колбы тщательно перемешивают. В коническую колбу из бюретки наливают 50 *мл* раствора дибромпиридинсульфата

и быстро пипеткой вносят 10 *мл* раствора эфира. Затем из цилиндра быстро приливают 50 *мл* раствора ацетата ртути таким образом, чтобы горло колбы было смочено этим раствором, и сразу же закрывают колбу пробкой. Колбу выдерживают в темноте в течение 20 *мин*. После этого, слегка приоткрыв пробку, добавляют 15 *мл* раствора KI, закрывают колбу, перемешивают содержимое 25—30 *сек* и добавляют 100 *мл* воды, стараясь обмыть пробку. Выделившийся иод титруют раствором $Na_2S_2O_3$, добавляя в конце титрования крахмал.

Анализируют две пробы. Одновременно в тех же условиях проводят контрольный опыт, применяя вместо раствора эфира 10 *мл* ледяной уксусной кислоты. Из полученных результатов принимают среднее значение.

Содержание эфира или кислоты X (в %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) FK \cdot 100 \cdot 100}{g \cdot 10}$$

где V_1 — объем 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;

V_2 — объем 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованного на титрование рабочей пробы, *мл*;

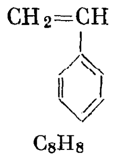
F — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$;

K — количество эфира или кислоты, соответствующее 1 *мл* точно 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, *г*;

g — навеска эфира, *г*.

Значения K для различных эфиров даны при описании бромид-броматного метода. Для акриловой кислоты $K = 0{,}003603$, для метакриловой $K = 0{,}004305$.

Стирол (винилбензол, фенилэтилен)



C_8H_8

Молекулярный вес	104,14
Плотность ρ_4^{20}	0,906
Показатель преломления n_D^{20}	1,5469
Температура плавления, °C	—30,63
Температура кипения, °C	145,2

Бесцветная прозрачная жидкость с приятным сладковатым запахом. Смешивается со спиртами, кетонами, простыми и сложными эфирами, алифатическими, ароматическими и хлорированными углеводородами, сероуглеродом. В воде при 20° C растворяется 0,026%. При хранении без ингибитора может полимеризоваться.

Легко воспламеняется; пределы взрываемости в воздухе 1,1—6,1 объемн. %, обладает общим токсическим действием. Пары стирола действуют на слизистые оболочки глаз и носа, жидкий стирол — раздражает кожу.

В качестве примесей в стироле присутствуют этилбензол, альдегиды, следы воды, ингибиторы (гидрохинон, *п-трет*-бутилпирокатехин) и при длительном хранении перекиси и полимер. Для очистки

от альдегидов стирол несколько раз промывают 5% раствором $NaHSO_3$, *для очистки от ингибиторов* — 10% раствором NaOH (на 4 части стирола применяют 1 часть растворов). Затем мономер промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции по фенолфталеину.

Промытый стирол сушат безводными сульфатами кальция или магния или хлористым кальцием и окончательно — цеолитом марки NaA. Высушенный стирол перегоняют в вакууме при температуре не выше 70° С, так как при перегонке при нормальном давлении стирол вследствие высокой температуры кипения полимеризуется. Ниже приведены температуры кипения стирола при различном давлении:

Давление, *мм рт. ст.*	5	10	20	40	60
Температура кипения, °С	18	30,8	44,6	59,8	69,6

Отбирают фракцию, отгоняющуюся при соответствующей выбранному давлению температуре. Перегонку ведут из колбы Кляйзена с дефлегматором, теплоизолированным асбестовым шнуром, приемник охлаждают ледяной водой. Перегнанный стирол не следует хранить при комнатной температуре без ингибитора более двух-трех дней.

Количественное определение

Химические методы анализа стирола основаны на реакциях по винильной группе. Наиболее широко применяются методы бромирования; бромид-броматный (см. стр. 70) и метод Кауфмана (см. стр. 64). При использовании бромид-броматного метода в качестве растворителя для стирола применяют этиловый спирт, ледяную уксусную кислоту или хлороформ.

Содержание стирола X (в %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2)\ F \cdot 0{,}0052 \cdot 100}{g}$$

где 0,0052 — количество стирола, соответствующее 1 *мл* точно 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, *г*.

Винилбутиловый эфир

$CH_2{=}CH{-}O{-}C_4H_9$	Молекулярный вес	100,16
	Плотность ρ_4^{20}	0,7795
$C_6H_{12}O$	Показатель преломления n_D^{20}	1,4022
	Температура плавления, °С	—92
	Температура кипения, °С	93,7—93,8

Бесцветная летучая жидкость с резким эфирным запахом. В воде практически не растворим. Хорошо растворяется в органических растворителях, за исключением этилового спирта. Винилбутиловый эфир *взрывоопасен.*

Количественное определение

Метод основан на взаимодействии ацетальдегида, выделяющегося при гидролизе винилового эфира, с солянокислым гидроксиламином и определении количества образующейся соляной кислоты:

$$CH_2{=}CH{-}OR + H_2O \longrightarrow CH_3CHO + HOR$$

$$CH_3CHO + NH_2OH \cdot HCl \longrightarrow CH_3CH{=}NOH + HCl + H_2O$$

$$HCl + NaOH{=}HCl + H_2O$$

Методика определения дана при определении формальдегида методом оксимирования (см. стр. 23). Навеска эфира 0,3—0,5 *г*. Применяют 1 н. водный раствор солянокислого гидроксиламина, титрование проводят 0,1 н. раствором NaOH.

Содержание эфира X (в %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2)\,F \cdot 0{,}01 \cdot 100}{g}$$

где 0,01 — количество винилбутилового эфира, соответствующее 1 *мл* точно 0,1 н. раствора NaOH, *г*.

Дивинилбензол

$C_6H_4(CH{=}CH_2)_2$ $C_{10}H_{10}$

Молекулярный вес 130,18

Известны три изомера дивинилбензола:

	1,2 (орто)	1,3 (мета)	1,4 (пара)
Плотность ρ_4^t	0,934 (21° С)	0,9294 (20° С)	0,913 (40° С)
Показатель преломления n_D^t	1,5760 (21° С)	1,5746 (22° С)	1,5280 (40° С)
Температура плавления, °С	—	—52,25	31
Температура кипения, °С . .	78,5 (11 *мм рт. ст.*)	210,6	180

Вследствие близости температур кипения изомеров и высокой скорости полимеризации дивинилбензол в промышленности выпускают в виде 25—45%-ного раствора в этилстироле.

Дивинилбензол обладает наркотическим действием и раздражает верхние дыхательные пути и кожу.

Очищают дивинилбензол перегонкой при пониженном давлении.

Анализируют дивинилбензол на углерод и водород, а также определяют ненасыщенность по методу Кауфмана.

Определение бромного (иодного) числа виниловых мономеров

Содержание мономера можно рассчитать также по бромному (иодному) числу. Бромное (иодное) число характеризуется количеством граммов брома (иода), способного присоединиться к 100 *г* анализируемого вещества. Для определения бромного (иодного)

числа используют методы бромирования, описанные при количественном определении винильных мономеров.

Бромное (БЧ) и иодное (ИЧ) числа рассчитывают по формулам:

$$БЧ = \frac{(V_1 - V_2)\,F \cdot 0{,}00799 \cdot 100}{g}$$

$$ИЧ = \frac{(V_1 - V_2)\,F \cdot 0{,}01269 \cdot 100}{g}$$

где 0,00799 и 0,01269 — количество брома и иода, соответствующее 1 *мл* точно 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, *г*.

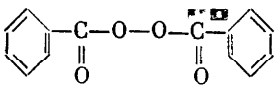
Содержание мономера X (в %) рассчитывают по формулам:

$$X = \frac{БЧ_{найд} \cdot 100}{БЧ_{теор}} \qquad X = \frac{ИЧ_{найд} \cdot 100}{ИЧ_{теор}}$$

Примечание. По изменению бромного или иодного числа реакционной смеси можно судить о ходе процесса полимеризации (если в реакционной смеси отсутствуют способные бромироваться примеси, например, растворители).

Инициаторы радикальной полимеризации

Перекись бензоила



$C_{14}H_{10}O_4$

Молекулярный вес	242,23
Температура плавления, °С	106—108 (разл. со вспышкой)

Бесцветные ромбические кристаллы без запаха. Нерастворима в воде, при нагревании растворяется в спирте, растворяется в алифатических, ароматических и хлорированных углеводородах, в простых и сложных эфирах, кетонах, мономерах. Содержит 6,5% активного кислорода. Период полураспада: 13 *ч* при 70° С и 24 *мин* при 100° С. Промышленностью выпускается в виде 66%-ной пасты в диметилфталате или с содержанием 25% воды.

При нагревании в растворах перекись бензоила разлагается на два бензоатных радикала, которые в дальнейшем могут распадаться с образованием фенильного радикала и выделением двуокиси углерода:

$$C_6H_5COO{-}OOCC_6H_5 \longrightarrow 2C_6H_5COO\cdot$$

$$C_6H_5COO\cdot \longrightarrow C_6H_5\cdot + CO_2$$

Оба радикала инициируют процесс полимеризации.

Сухая 98%-ная перекись бензоила взрывается при трении и ударах. Горюча, бурно разлагается при температуре плавления. При работе с перекисью бензоила необходимо строго соблюдать меры предосторожности: взвешивание, очистку, сушку необходимо проводить в отдалении от нагревательных приборов, избегая трения и ударов. Для очистки следует брать не более 2 *г* перекиси. Хранить

ее следует в темноте и вдали от нагревательных приборов. При попадании на кожу следует смыть спиртом.

Перекись бензоила очищают от примесей перекристаллизацией. Определяют температуру плавления перекристаллизованного продукта в запаянном капилляре и анализируют очищенную перекись одним из описанных ниже методов. Если результаты анализа неудовлетворительны, перекристаллизацию повторяют до получения продукта необходимой чистоты.

1. Концентрированный раствор перекиси бензоила в хлороформе отфильтровывают от нерастворимых примесей, а затем тонкой струйкой при перемешивании выливают в двойной объем перегнанного и охлажденного водой со льдом этилового спирта. Выпавшие кристаллы перекиси бензоила отфильтровывают на фильтре Шотта и сушат в вакууме при комнатной температуре. Маточный раствор выдерживают при комнатной температуре в стакане, накрытом фильтровальной бумагой. Кристаллы, выпадающие из раствора по мере испарения растворителя, отфильтровывают и сушат.

2. Концентрированный раствор перекиси бензоила в горячем этиловом спирте-ректификате (50—60° С) отфильтровывают от нерастворимых примесей, а затем охлаждают водой со льдом. Выпавшие кристаллы перекиси бензоила отфильтровывают и сушат, как описано выше. Маточный раствор упаривают при комнатной температуре. Кристаллы, выпавшие при охлаждении раствора, отфильтровывают и сушат.

Количественное определение

Методы количественного анализа основаны на способности перекиси бензоила в кислой среде выделять иод из иодистого калия:

$$(C_6H_5COO)_2 + 2KI \longrightarrow I_2 + 2C_6H_5COOK$$

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

По количеству выделившегося иода рассчитывают содержание перекиси бензоила.

Метод Медведева

Реактивы	Приборы
Уксусная кислота ледяная	Конические колбы с пришлифованными пробками емкостью 150 *мл*
KI насыщенный раствор	Мерный цилиндр емкостью 10 *мл*
$Na_2S_2O_3$, 0,1 н. раствор	Градуированная пипетка емкостью 1—2 *мл*

Ход определения

Взвешенную с точностью до 0,0002 *г* навеску (~0,1 *г*) перекиси бензоила помещают в коническую колбу и приливают цилиндром 10 *мл* ледяной уксусной кислоты и пипеткой 1 *мл* раствора иодистого калия. Содержимое колбы выдерживают 5 *мин* без перемешивания, после чего выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания.

Анализируют две пробы. Параллельно в тех же условиях проводят контрольный опыт без навески. Из полученных результатов принимают среднее значение.

Содержание перекиси бензоила X (в %) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2)\,F \cdot 0{,}01211 \cdot 100}{g}$$

где V_1 — объем 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованного на титрование рабочей пробы, *мл*;

V_2 — объем 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;

F — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$;

0,01211 — количество перекиси бензоила, соответствующее 1 *мл* точно 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, *г*;

g — навеска перекиси бензоила, *г*.

Метод Германа и Гелиссена

Реактивы	Приборы
Ацетон	Колбы конические с пришлифованными пробками емкостью 150 *мл*
KI, насыщенный раствор	Градуированная пипетка емкостью 3—5 *мл*
Уксусная кислота ледяная	Цилиндр емкостью 10 *мл*
$Na_2S_2O_3$, 0,1 н. раствор	Цилиндр емкостью 25 *мл*
Крахмал, 1% раствор	

Ход определения

Взвешенную с точностью до 0,0002 *г* навеску (~0,2 *г*) перекиси бензоила растворяют в колбе в 10 *мл* ацетона и добавляют 3 *мл* раствора иодистого калия. Раствор слегка подкисляют несколькими каплями уксусной кислоты и после добавления 15 *мл* дистиллированной воды выделившийся иод титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала, добавляемого в конце титрования.

Анализируют две пробы. Параллельно в тех же условиях проводят контрольный опыт без навески. Из полученных результатов принимают средний. Содержание перекиси бензоила рассчитывают по приведенной выше формуле.

Перекись водорода

HO—OH	Молекулярный вес	34,02
	Плотность ρ_4^{20}	1,450
	Показатель преломления n_D^{25}	1,4067
H_2O_2	Температура плавления, °C	—0,43
	Температура кипения, °C	151,4; 80,2 (47 *мм рт. ст.*)

Бесцветная жидкость. Смешивается с водой во всех отношениях, растворима в эфире. Выпускается в виде 3%-ного и 30%-ного (пергидроль) растворов в воде.

При наличии примесей, ускоряющих разложение (щелочи, соли тяжелых металлов и многие органические соединения), перекись водорода взрывается. Благодаря способности выделять кислород является сильным окислителем. Различные органические вещества самовозгораются при действии водных растворов с концентрацией перекиси водорода выше 70%. При попадании на кожу вызывает жжение и зуд, кожа при этом белеет; действие усиливается с повышением концентрации перекиси. При работе с большим количеством пергидроля следует надевать защитные очки или маску из органического стекла. При попадании перекиси водорода на кожу или в глаза пораженные места следует обильно промыть водой; болезненные явления после этого скоро исчезают. Применение корковых и резиновых пробок при хранении растворов с концентрацией выше 10% не допускается.

В присутствии непредельных веществ перекись водорода может распадаться на два гидроксильных радикала, способных инициировать процесс полимеризации:

$$H_2O_2 \longrightarrow 2HO\bullet$$

Чаще используется в окислительно-восстановительных системах в присутствии небольшого количества восстановителей (промоторов), ускоряющих распад перекиси. Для полимеризации используется в виде пергидроля.

Количественное определение

Метод основан на способности перекиси водорода в кислой среде выделять иод из раствора иодистого калия.

$$H_2O_2 + 2KI + H_2SO_4 = K_2SO_4 + I_2 + 2H_2O$$

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6$$

По количеству выделившегося иода рассчитывают содержание перекиси водорода.

Реактивы

KI, 2% раствор
H_2SO_4, $\rho = 1{,}5$
$Na_2S_2O_3$, 0,1 н. раствор
Крахмал, 1% раствор

Приборы

Колба мерная емкостью 100 *мл*
Колбы конические с пришлифованными пробками емкостью 50 *мл*
Пипетка емкостью 10 *мл*
Мерный цилиндр емкостью 100 *мл*

Ход определения

Около 2 *г* пергидроля, взвешенного с точностью до 0,0002 *г*, помещают в мерную колбу и добавляют дистиллированную воду до метки. В коническую колбу вносят 100 *мл* раствора иодистого калия и 30 *мл* серной кислоты, а затем 10 *мл* тщательно перемешанного

раствора перекиси водорода. Через 5 *мин* выделившийся иод оттитровывают раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала, добавляемого в конце титрования.

Анализируют две пробы, параллельно проводят контрольный опыт, в котором вместо раствора перекиси водорода добавляют 10 *мл* дистиллированной воды. Из полученных результатов для расчета берут средний.

Содержание перекиси водорода X (в %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2)\,F \cdot 0{,}0017 \cdot 100}{g}$$

где V_1 — объем 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованного на титрование рабочей пробы, *мл*;

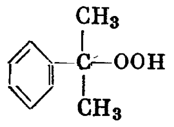
V_2 — объем 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;

F — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$;

0,0017 — количество перекиси водорода, соответствующее 1 *мл* точно 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, *г*;

g — навеска пергидроля, *г*.

Гидроперекись изопропилбензола (гидроперекись кумола, гипериз)

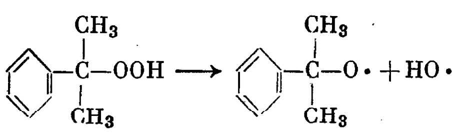


$C_9H_{12}O_2$

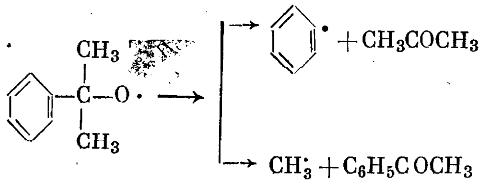
Молекулярный вес	152,19
Плотность ρ_4^{20}	1,062
Показатель преломления n_D^{20}	1,5231
Температура кипения, °С	60 (0,2 *мм рт. ст.*)

Бесцветная маслянистая жидкость. Хорошо растворяется в обычных органических растворителях, плохо — в воде. Содержит 9,3% активного кислорода. Период полураспада 29 *ч* (145° С). Катализаторы окисления (нафтенат кобальта и др.) и повышенная температура ускоряют распад гидроперекиси. Следы кислот вызывают бурное экзотермическое разложение с образованием главным образом фенола и ацетона. Обладает слабыми кислотными свойствами. С гидроокисями щелочных и щелочноземельных металлов образует соли, растворимые в воде.

При нагревании в растворах распадается на первой стадии с образованием двух радикалов:



На второй стадии образуются фенильные или метильные радикалы и в качестве побочных стабильных продуктов — ацетон или ацетофенон:



Образующиеся радикалы инициируют процесс полимеризации. Используется также в окислительно-восстановительных системах в присутствии небольшого количества восстановителей (промоторов), ускоряющих распад гидроперекиси.

Гидроперекись изопропилбензола взрывоопасна. Температура воспламенения 80° С, температура взрываемости 170° С. *Обладает общим токсическим действием.* Вызывает раздражение кожи и слизистых оболочек глаз и верхних дыхательных путей.

Глаза при поражении необходимо немедленно обильно в течение 10—15 *мин* промывать проточной водой (лучше 2% раствором бикарбоната натрия или 5% раствором аскорбината натрия с последующим промыванием водой). При попадании на кожу — удалить тампоном, смоченным спиртом, затем промыть водой с мылом и смазать ланолином.

Категорически запрещается проводить взвешивание и загрузку гидроперекиси изопропилбензола вблизи открытого огня, а также вводить гидроперекиси в нагретую реакционную смесь. Хранить гидроперекись следует в темноте и вдали от нагревательных приборов.

Из технического продукта, содержащего около 70% гидроперекиси изопропилбензола, последняя может быть выделена по методу Гока и Ланга.

Для выделения чистого продукта 120 *мл* технической смеси разбавляют 240 *мл* петролейного эфира и перемешивают. К охлажденному до 5° С раствору прибавляют по частям 30 *г* концентрированного раствора едкого натра. Выделившиеся кристаллы натриевой соли отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают небольшим количеством воды (20—30 *мл*) и петролейным эфиром (~50 *мл*). Затем кристаллы суспендируют в воде, суспензию охлаждают до 5° С и соль гидроперекиси разлагают 2 н. соляной кислотой до слабокислой реакции по метиловому оранжевому. Масляный слой разбавляют петролейным эфиром, отделяют от воды в делительной воронке, промывают 2 раза водой (по 50 *мл*), 1% раствором бикарбоната натрия и снова водой до нейтральной реакции. После сушки раствора прокаленным сульфатом натрия петролейный эфир отгоняют при остаточном давлении 100—120 *мм*. Оставшуюся после отгонки петролейного эфира гидроперекись перегоняют под вакуумом и анализируют.

Количественное определение

Метод основан на способности гидроперекиси изопропилбензола при взаимодействии с иодистым калием в присутствии уксусной кислоты выделять иод:

$$C_6H_5-C(CH_3)_2-OOH + 2KI + 2CH_3COOH \longrightarrow C_6H_5-C(CH_3)_2-OH + H_2O + I_2 + 2CH_3COOK$$

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6$$

По количеству выделившегося иода рассчитывают содержание гидроперекиси изопропилбензола в исследуемой пробе.

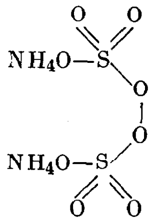
Определение проводят по методу Медведева (см. Определение перекиси бензоила). Перед титрованием добавляют 50 *мл* дистиллированной воды и титруют в присутствии крахмала.

Содержание гидроперекиси изопропилбензола X (в %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_2 - V_1)\,F \cdot 0{,}0076095 \cdot 100}{g}$$

где 0,0076095 — количество гидроперекиси изопропилбензола, соответствующее 1 *мл* точно 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, *г*.

Персульфат аммония



$N_2H_8S_2O_8$

Молекулярный вес	228,21
Плотность	1,982
Температура разложения, °С	120

Бесцветные, иногда слегка зеленоватые пластинчатые кристаллы. При нагревании выделяет кислород и превращается в пиросернокислый аммоний $(NH_4)_2S_2O_7$. Сухая соль сохраняется без разложения неограниченное время; влажная — постепенно разлагается, выделяя кислород и озон. В водных растворах разлагается уже при комнатной температуре, особенно при нагревании.

В 100 *г* воды при 0° С растворяется 58,2 *г* персульфата аммония. В органических растворителях не растворяется. В водных растворах при нагревании распадается на два радикала, способных инициировать полимеризацию:

$$(NH_4)_2S_2O_8 \longrightarrow 2NH_4SO_4\cdot$$

Широко применяется при эмульсионной полимеризации различных мономеров.

Персульфат аммония очищают перекристаллизацией из воды.

Для этого 70 *г* соли растворяют в 70 *мл* теплой (40—45° С) дистиллированной воды, быстро фильтруют через складчатый фильтр и охлаждают фильтрат льдом. Выпавшие кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством ледяной воды и сушат при температуре не выше 40° С. Маточный раствор можно использовать для перекристаллизации следующих порций.

Количественное определение

Метод основан на способности персульфата аммония окислять двухвалентное железо в трехвалентное по реакции:

$$(NH_4)_2S_2O_8+2FeSO_4=Fe_2(SO_4)_3+(NH_4)_2SO_4$$

Избыток сульфата железа (II) оттитровывают раствором перманганата калия:

$$10FeSO_4+2KMnO_4+8H_2SO_4=5Fe_2(SO_4)_3+2MnSO_4+K_2SO_4+8H_2O$$

Реактивы	Приборы
$KMnO_4$, 0,1 н. раствор	Колбы конические с пришлифованными пробками емкостью 250 *мл*
H_2SO_4, 25% раствор	Мерные цилиндры емкостью 10, 50 и 100 *мл*
Соль Мора, 0,2 н. раствор	

Примечание. 1. 0,1 н. раствор $KMnO_4$ готовят растворением 3,16 *г* $KMnO_4$ х. ч. в 1 *л* дистиллированной воды.

2. 0,2 н. раствор соли Мора готовят растворением 7,8432 *г* соли в 1 *л* дистиллированной воды.

Ход определения

В коническую колбу с точностью до 0,0002 *г* отвешивают ~0,3 *г* персульфата аммония, растворяют его в 10—12 *мл* воды и добавляют 5 *мл* серной кислоты и 30 *мл* раствора соли Мора. Воду и серную кислоту отмеряют цилиндром. Раствор соли Мора наливают из бюретки. Затем приливают 100 *мл* нагретой до 70—80° С дистиллированной воды и избыток соли Мора титруют 0,1 н. раствором $KMnO_4$.

Анализируют две пробы. В тех же условиях проводят контрольный опыт. Из полученных результатов принимают среднее значение.

Содержание персульфата аммония X (в %) вычисляют по формуле:

$$X=\frac{(V_1-V_2)\,F\cdot 0{,}01141\cdot 100}{g}$$

где V_1 — объем 0,1 н. раствора $KMnO_4$, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;

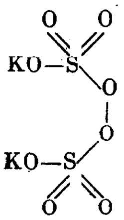
V_2 — объем 0,1 н. раствора $KMnO_4$, израсходованного на титрование рабочей пробы, *мл*;

F — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора $KMnO_4$;

0,01141 — количество персульфата калия, соответствующее 1 *мл* точно 0,1 н. раствора $KMnO_4$, *г*;

g — навеска персульфата аммония, *г*.

Персульфат калия



$K_2S_2O_8$

Молекулярный вес	270,33
Плотность	2,48

Мелкие триклинические призмы или, при медленной кристаллизации, большие пластинчатые кристаллы. При нагревании уже ниже 100° С начинает выделять кислород. При действии на растворы солей некоторых металлов происходит разложение на H_2SO_4, K_2SO_4 и O_2, причем металлы, способные окисляться до перекисей (Mn, Ni, Co, Pb), в присутствии щелочей образуют черные осадки перекисей. В 100 *г* воды при 20° С растворяется 4,5 *г* персульфата калия, при 40° С — 11 *г*. В органических растворителях не растворяется. При нагревании в растворах распадается на два радикала, способных инициировать полимеризацию:

$$K_2S_2O_8 \longrightarrow 2KSO_4\cdot$$

Широкое применение персульфат калия нашел в процессах эмульсионной полимеризации.

Персульфат калия очищают перекристаллизацией из воды.

Подвергаемую очистке соль растворяют в горячей (55—60° С) дистиллированной воде до получения раствора, близкого к насыщенному (20 *г* соли на 100 *мл* воды). Горячий раствор фильтруют через складчатый фильтр и фильтрат охлаждают льдом. Выпавшие кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат при 50° С.

Количественное определение

Метод основан на способности персульфата калия выделять в кислой среде свободный иод из раствора иодистого калия:

$$K_2S_2O_8 + 2KI + 2H_2SO_4 = I_2 + 4KHSO_4$$

Выделившийся иод оттитровывают раствором тиосульфата натрия:

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6$$

По количеству выделившегося иода рассчитывают содержание персульфата калия.

Реактивы

KI
H_2SO_4, 20% раствор
$Na_2S_2O_3$, 0,1 н. раствор
Крахмал, 0,5% раствор

Приборы

Колбы конические с пришлифованными пробками емкостью 250 *мл*
Мерный цилиндр емкостью 50 *мл*

Ход определения

Взвешенную с точностью до 0,0002 *г* навеску (0,25—0,3 *г*) анализируемой соли растворяют в конической колбе в 20—30 *мл* воды, добавляют 2 *г* KI и приливают 15 *мл* 20%-ного раствора H_2SO_4. Колбу закрывают пробкой и ставят в темное место на 3 *ч*. Выделившийся иод оттитровывают 0,1 н. раствором $Na_2S_2O_3$ в присутствии крахмала, добавляемого в конце титрования.

Анализируют две пробы, одновременно проводят в тех же условиях контрольный опыт. Из полученных результатов принимают среднее значение.

Содержание персульфата калия X (в %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_2 - V_1)\,F \cdot 0{,}0135165 \cdot 100}{g}$$

где V_1 — объем 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;

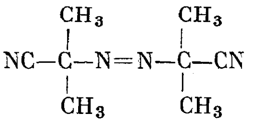
V_2 — объем 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованного на титрование рабочей пробы, *мл*;

F — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$;

0,0135165 — количество персульфата калия, соответствующее 1 *мл* точно 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, *г*;

g — навеска персульфата калия, *г*.

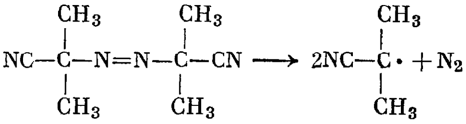
Динитрил азобисизомасляной кислоты (порофор N, ДАК)



$C_8H_{12}N_4$

Молекулярный вес	164,20
Температура плавления, °С ...	103

Мелкий белый кристаллический порошок. Не растворяется в воде, растворяется в большинстве органических растворителей, полярных и неполярных. При нагревании в растворах распадается с выделением азота и образованием двух радикалов, инициирующих полимеризацию:



Динитрил азобисизомасляной кислоты очищают от примесей перекристаллизацией из спирта.

Динитрил азобисизомасляной кислоты растворяют при нагревании на водяной бане до 40—50° С в перегнанном этиловом спирте до получения насыщенного раствора. Горячий раствор фильтруют для отделения нерастворимых

примесей и оставляют в стакане, покрытом фильтровальной бумагой, или охлаждают ледяной водой. Выпадающие из раствора по мере испарения спирта или при охлаждении кристаллы отфильтровывают и сушат в вакууме при комнатной температуре. О чистоте перекристаллизованного продукта судят по его температуре плавления, определенной в запаянном капилляре по стандартной методике.

Катализаторы ионной полимеризации

Катализаторы стереоспецифической полимеризации олефинов

При полимеризации этилена и пропилена при низком давлении применяются комплексные катализаторы, образующиеся в результате взаимодействия алюминийорганических соединений (табл. 4), таких, как триэтилалюминий, триизобутилалюминий и диалкилалюминийгалогениды (диэтилалюминийхлорид, диизобутилалюминийхлорид и др.) с трех- или четыреххлористым титаном.

Алюминийтриалкилы — бесцветные жидкости, очень реакционноспособные, легко воспламеняющиеся на воздухе (особенно триэтилалюминий). С водой взаимодействуют со взрывом.

Таблица 4

Физические константы алюминийорганических соединений

Название	Формула	Плотность, г/см³	$T_{пл}$, °С	$T_{кип}$, °С/*мм рт. ст.*
Триметилалюминий	$(CH_3)_3Al$	0,752	15	126/760
Диэтилалюминийхлорид	$(C_2H_5)_2AlCl$	—	—	125—126/50
Моноэтилалюминийхлорид	$(C_2H_5)AlCl_2$	—	32	114,5—115,5/760

Диалкилалюминийгалогениды — бесцветные жидкости, окисляются менее энергично, чем алюминийтриалкилы, не воспламеняются на воздухе, но дымят.

Алюминийорганические соединения хорошо растворяются в углеводородах.

При хранении этих соединений должна быть обеспечена полная изоляция от влаги и воздуха. Их можно хранить в небольших количествах в запаянных ампулах из прочного стекла, лучше в виде разбавленных растворов в каком-либо углеводороде (бензине, гептане, гексане), не содержащем влаги.

Алюминийорганические соединения токсичны. При вдыхании их паров возможно отравление и заболевание легких. При попадании на кожу вызывают болезненные ожоги.

Треххлористый титан

$TiCl_3$	Молекулярный вес	154,25
	Плотность	2,65
	Температура плавления, °С	730
	Температура кипения, °С	750

Порошок темно-фиолетового цвета. На воздухе легко окисляется, изменяя цвет, гигроскопичен. Поэтому его следует хранить в небольших количествах в сухих ампулах в атмосфере инертного газа.

Четыреххлористый титан

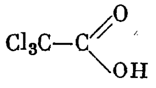
$TiCl_4$

Молекулярный вес	189,7
Плотность ρ^{20}	1,727
Температура плавления, °С	—23
Температура кипения, °С	136

Легкоподвижная жидкость. В воде гидролизуется с образованием оксихлорида $TiOCl_2$ или гидроокиси H_2TiO_3. Реакцией гидролиза обусловлено сильное дымообразование при контактировании паров $TiCl_4$ с влажным воздухом. Хранить следует в герметически закрытой таре в атмосфере инертного газа или в среде растворителей (бензин и др.), не содержащих влаги.

Катализаторы катионной полимеризации

Трихлоруксусная кислота



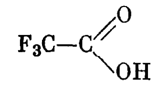
$C_2HO_2Cl_3$

Молекулярный вес	163,35
Температура плавления, °С	58
Температура кипения, °С	196,5

Бесцветные кристаллы. Растворима в хлорированных углеводородах, спиртах, сложных эфирах, диэтиловом эфире. Очень гигроскопична. Константа диссоциации $K = 1{,}76 \cdot 10^{-5}$. Дозируется в токе сухого воздуха или азота, преимущественно в виде раствора.

При попадании на кожу вызывает ожоги. Пораженные места следует немедленно обильно промыть водой, а затем 5% раствором соды. От примесей очищается перегонкой в вакууме.

Трифторуксусная кислота



$C_2HO_2F_3$

Молекулярный вес	114
Плотность ρ_4^{20}	1,489
Показатель преломления n_D^{20}	1,2850
Температура плавления, °С	—15,25
Температура кипения, °С	72,4

Прозрачная жидкость с острым запахом. На воздухе дымит. Растворима в хлорированных углеводородах, сложных эфирах, диоксане, спиртах, диэтиловом эфире. Константа диссоциации $K = 0{,}586$. При попадании на кожу вызывает сильные ожоги. Пораженные места следует немедленно обильно промыть водой, а затем 5% раствором соды.

Четыреххлористое олово

$SnCl_4$

Молекулярный вес	142
Температура плавления, °С	—32
Температура кипения, °С	114

Жидкость с резким запахом, растворяется в четыреххлористом углероде, дихлорэтане. На воздухе дымит вследствие разложения.

При попадании на кожу вызывает ожоги.

Очищают перегонкой в вакууме или предварительно перегоняют при атмосферном давлении, а затем в вакууме. Хранить рекомендуется в темной склянке без доступа влаги. Применяют в виде разбавленного раствора в четыреххлористом углероде.

Эфират трехфтористого бора

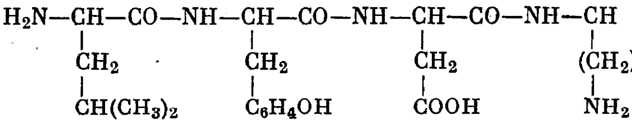
$$BF_3 + (C_2H_5)_2O \longrightarrow BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$$

Получают насыщением абсолютного эфира фтористым бором. Насыщенный раствор обрабатывают P_2O_5 и перегоняют при атмосферном давлении и температуре 126—127° С. При перегонке конденсат собирают в градуированные ампулы или шленки. Перед опытом ампулы вскрывают в растворителе в атмосфере аргона.

Эфират трехфтористого бора весьма ядовит, при попадании на кожу вызывает ожоги. На воздухе дымит, возгорается, разлагаясь и выделяя HF. Используют только в виде раствора в инертном растворителе.

Казеин

Казеин относится к классу сложных белков — фосфоропротеидов и является продуктом конденсации различных аминокислот, связанных в макромолекуле в основном пептидной связью



Линейные цепи белка могут быть связаны между собой поперечными мостиками или водородными связями, возникающими между кислородом и водородом функциональных групп, которые содержатся в различных цепях. Функциональные группы, расположенные в боковых ветвях макромолекулярной цепи (—OH, —NH_2, —COOH) могут взаимодействовать между собой и с другими органическими и неорганическими соединениями. Наличие в макромолекуле основных (NH_2) и кислотных (COOH) групп придает казеину свойства полиамфолита, с преобладанием кислотных свойств. С металлами казеин может образовывать соли.

Казеин очень ограниченно растворяется в воде (при 20—25° С— 0,24 — 2%). Не растворяется в спирте, эфире и других органических растворителях. Полностью растворяется в разбавленных водных растворах щелочей, карбонатов и бикарбонатов с образованием солей казеина — казеинатов. Растворяется в разбавленных растворах органических и неорганических кислот. Оптимальная концентрация кислоты 0,01 н. (при более высокой концентрации начинается быстрое разложение казеина).

Физические методы исследования полимеров

Физические свойства полимеров (плотность, температуры размягчения, плавления и стеклования, твердость и эластичность, растворимость, вязкость) зависят от их химического строения, молекулярного веса и молекулярно-весового распределения, наличия низкомолекулярных примесей и модифицирующих добавок.

Полимеры одинакового химического строения, полученные в разных условиях, могут отличаться по физико-механическим свойствам, так как они неоднородны по молекулярному весу. Определение этих свойств позволяет сделать выводы о строении полимеров, их молекулярном весе, молекулярно-весовом распределении и подобрать условия переработки.

Методы определения плотности

Определение плотности прессованных или литых полимеров

Плотность прессованных или литых полимеров может быть определена гидростатическим методом с помощью прибора, изображенного на рис. 6.

Ход определения

Отпрессованную или литую таблетку полимера взвешивают с точностью до 0,002 *г*, погружают в спирт или петролейный эфир (т. е. в жидкость, в которой полимер не растворяется и не набухает) для удаления с поверхности таблетки пузырьков воздуха и вытирают фильтровальной бумагой. После этого образец подвешивают на очень тонкой проволоке к крючку над чашкой весов и подставляют стакан с жидкостью, в которой проводят

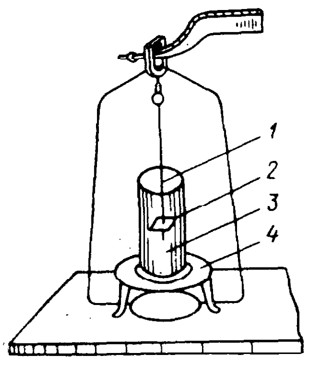


Рис. 6. Прибор для определения плотности гидростатическим взвешиванием:

1 — проволока; *2* — образец полимера; *3* — стакан; *4* — подставка.

определение (полимер не должен в ней растворяться и набухать). Стакан ставят на специальную подставку, которая не должна касаться чашки весов. Образец с проволокой погружают в воду при 20° C и взвешивают. Затем взвешивают проволоку без образца при том же уровне погружения.

Плотность полимера ρ (в $г/см^3$) вычисляют по формуле:

$$\rho = \frac{g}{g-(b_1-b_2)}\rho_0$$

где g — вес таблетки полимера на воздухе, *гс*;
b_1 — вес таблетки и проволоки в воде, *гс*;
b_2 — вес проволоки в воде, *гс*;
ρ_0 — плотность воды или другой жидкости при 20° C (для воды $\rho_0 = 0{,}9983$), $г/см^3$.

Определение плотности порошкообразных полимеров

Плотность порошкообразных веществ определяют с помощью пикнометра объемом 10—20 *мл*.

Ход определения

Перед употреблением пикнометр обрабатывают хромовой смесью, тщательно промывают дистиллированной водой и спиртом, и сушат с помощью водоструйного насоса. Высушенный пикнометр взвешивают с точностью до 0,0002 *г*, после чего через маленькую воронку заполняют дистиллированной водой на 2—3 *мм* выше метки и выдерживают в термостате при 20° C не менее 20 *мин*. Затем с помощью фильтровальной бумаги доводят уровень воды в пикнометре до метки, закрывают пикнометр пробкой и вынимают его из термостата. Пикнометр тщательно обтирают снаружи и взвешивают с точностью до 0,0002 *г*.

После сушки в пикнометр помещают 1—3 *г* исследуемого полимера и определяют вес пикнометра с веществом. Затем в пикнометр с навеской заливают жидкость, в которой полимер не растворяется и не набухает. Жидкость наливают в пикнометр так, чтобы уровень ее был немного выше уровня вещества. Для удаления пузырьков воздуха заполненный пикнометр слегка подогревают с открытой пробкой и встряхивают. После этого пикнометр заливают жидкостью на 2—3 *мм* выше метки, термостатируют, доводят уровень жидкости до метки и взвешивают пикнометр.

Пикнометр моют, сушат, а затем находят вес пикнометра с жидкостью, примененной для определения.

Относительную плотность исследуемого полимера рассчитывают по формуле:

$$\rho = \frac{G \cdot \frac{P_2-P_0}{P_1-P_0}}{G+P_2-P_3}$$

где G — масса исследуемого полимера, *г*;

P_0 — масса пустого пикнометра, *г*;

P_1 — масса пикнометра с водой, *г*;

P_2 — масса пикнометра с жидкостью, в которой проводят определение, *г*;

P_3 — масса пикнометра с веществом и жидкостью, *г*.

Методы определения температуры стеклования

Температура стеклования (T_c) является важной характеристикой полимеров, в значительной степени определяющей области их технического применения.

Определение температуры стеклования на приборе Марея

Определение температуры стеклования полимеров на приборе Марея заключается в измерении температуры при которой переохлажденный образец в процессе медленного нагревания приобретает способность к эластической деформации.

Прибор Марея (рис. 7) состоит из двух медных стаканов *3* и *10*, соединенных между собой теплоизолирующей фарфоровой трубкой *8*. Внутри этих стаканов движется ходовой винт *5*, оканчивающийся внизу расширенным основанием. В верхней части ходовой винт соединен с накидной гайкой *2*, которая помещается над верхним стаканом и соединена с ножкой индикаторного микрометра *1*, служащего для измерения деформации испытуемого образца. Цена деления микрометра 0,01 *мм*.

На ходовой винт *5* надета спиральная пружина *4*, которая одним концом упирается в основание ходового винта, а другим — в основание верхнего стакана *3*. Пружина постоянно находится в заведенном состоянии и давит на основание ходового винта и на испытуемый образец с силой 5 *кгс*. Давление на образец передается с помощью стеклянного цилиндра *6*, соединенного с медным колпачком *9*. Нижний вставной стакан *10* имеет сквозное окно для установки испытуемого образца *11* точно по центру колпачка *9*.

В основании нижнего стакана *10*, куда при испытании помещается образец, закреплен конец термопары, соединенной с милливольтметром, указывающим температуру образца во время испытания.

При проведении испытания нижний вставной стакан и теплоизолирующую фарфоровую трубку заключают в наружный медный стакан *7*, который помещают в баню. Наружный стакан служит для равномерного охлаждения и нагревания образца и изолирует образец от соприкосновения с охлаждающей или нагревающей средой.

Образцы термопластичного полимера для испытания прессуют или вырезают в виде таблеток диаметром 10 *мм* и высотой 5—6 *мм*.

Ход определения

Перед испытанием прибор укрепляют с помощью зажима на лабораторном штативе. Снимают наружный стакан 7 и поднимают ходовой винт 5 вращением накидной гайки 2 по часовой стрелке до образования между основанием нижнего вставного стакана и колпачком ходового винта зазора размером 6—8 *мм*. При помощи пинцета образец помещают в зазор на основание нижнего вставного стакана под колпачком ходового винта 5. Затем вращением накидной гайки против часовой стрелки опускают ходовой винт и приводят колпачок 9 в соприкосновение с образцом, после чего наружный стакан завинчивают до упора.

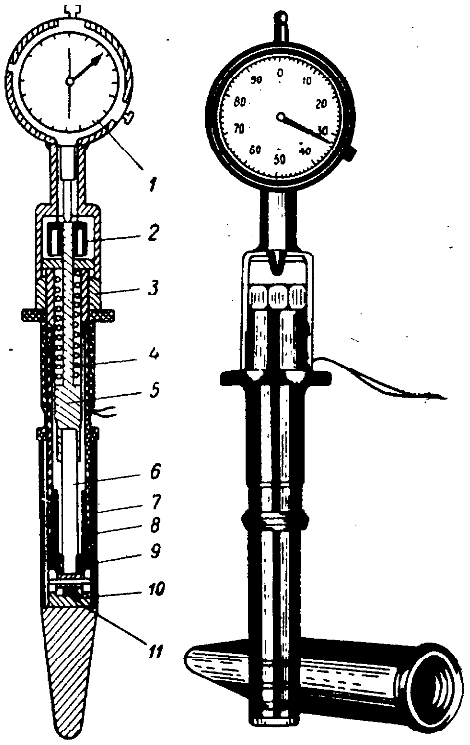


Рис. 7. Прибор Марея для определения температуры стеклования:

1 — микрометр; *2* — накидная гайка; *3* — верхний стакан; *4* — пружина; *5* — ходовой винт; *6* — стеклянный цилиндр; *7* — наружный стакан; *8* — фарфоровая трубка; *9* — медный колпачок; *10* — нижний стакан; *11* — образец.

Подставляют под прибор баню с водой или охлаждающей смесью (в зависимости от ожидаемой температуры стеклования) так, чтобы нижняя часть прибора была погружена в воду (или охлаждающую смесь). Охлаждение проводят со скоростью 4—5 *град/мин* до температуры на 10—15 *град* ниже температуры стеклования (устанавливают опытным путем).

Образец выдерживают при этой температуре около 10 *мин*, после чего вращением гайки 2 против часовой стрелки освобождают ходовой винт. При этом образец оказывается под действием пружины, давящей на него с силой 5 *кгс*.

Поворотом накидной гайки стрелку микрометра устанавливают на нулевое деление шкалы и медленно нагревают баню, следя за тем, чтобы в области температуры стеклования образец нагревался не более, чем на 1 ± 0,5 *град/мин*.

Температуру и деформацию образца при нагревании фиксируют каждую минуту. Опыт заканчивают, когда достигнута температура, при которой скорость деформации резко возрастает. За температуру

стеклования принимают температуру, выше которой наблюдается систематическое повышение скорости деформации образца. Проводят не менее двух параллельных определений и из полученных результатов принимают среднее значение (если расхождение составляет не более 2 *град*).

Форма записи результатов

Дата . . . . Номер образца . . . . Наименование образца . . . .

Время, *мин*	Деформация, *мм*·10^2	Приращение деформации $\Delta\sigma \cdot 10^2$, *мм/мин*

На основании полученных данных строят график зависимости деформации от температуры. Температура начала роста деформации соответствует температуре стеклования.

Определение температуры стеклования дилатометрическим методом

Определение проводят в ртутном дилатометре (рис. 8), который состоит из колбы *1* емкостью 10 $см^3$ с присоединенным к ней на шлифе капилляром *2* длиной 50 *см* и диаметром 0,8—0,9 *мм*. Колба с капилляром укреплена на деревянной планке со шкалой *3* (цена деления шкалы 1 *мм*). Для заполнения ртутью дилатометр соединен с помощью насадок *4* и *5* с резервуаром со ртутью *9* и с вакуум-насосом, способным создавать остаточное давление 4—7 *мм рт. ст.*

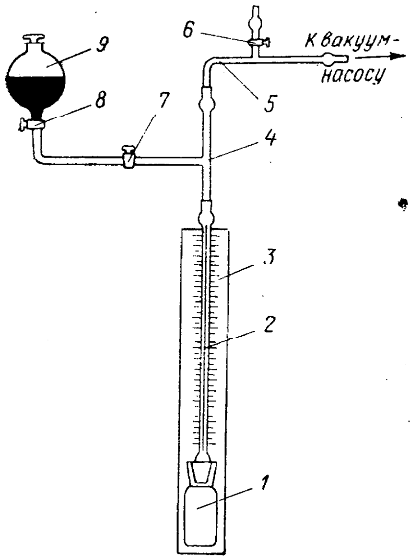


Рис. 8. Дилатометр для определения температуры стеклования:

1 — колба; *2* — капилляр; *3* — шкала; *4*, *5* — насадки; *6*, *7*, *8* — краны; *9* — резервуар со ртутью.

Ход определения

Термопластичный полимер для испытания прессуют в виде дисков высотой 3—4 *мм* и диаметром 10 *мм*, которые затем разрезают на два полудиска. Полученные таким способом образцы помещают в колбу *1*. При закрытых кранах *6* и *8* и открытом кране *7* включают вакуум-насос. Через 2—3 *мин* кран *7* закрывают, а кран *8* осторожно открывают, при этом ртуть доходит до крана *7*. В продолжение всей последующей работы кран *8* остается открытым. Осторожно приоткрывают кран *7*, ртуть заполняет насадку *4* и начинает капать в капилляр *2*. Если ртуть в капилляре застревает, то кран *7* закрывают, а краном *6* систему на мгновение соединяют с атмосфе-

рой; при этом атмосферное давление проталкивает застрявшую ртуть через капилляр в колбу *1*. После этого 2—3 *мин* ртуть не добавляют до установления в системе вакуума.

Операцию заполнения повторяют до тех пор, пока колба *1* не заполнится ртутью и часть ртути не войдет в капилляр *2*. Если ожидается высокая температура стеклования (50—80° С), то капилляр должен быть заполнен ртутью на 1—2 *см*; если же температура стеклования низкая (—50° С), то высота столбика ртути в капилляре должна составлять 30—40 *см* (дилатометр перед определением охлаждают на 10—20 *град* ниже T_c).

После заполнения дилатометр отделяют от насадок *4* и *5*. Колбу и капилляр можно заполнить ртутью и без применения вакуума. Для этого колбу с образцами заполняют ртутью до краев и закрывают пробкой с капилляром. Ртуть при этом входит в капилляр. Воздух из колбы легко удаляется с помощью тонкой проволочки, опускаемой через капилляр.

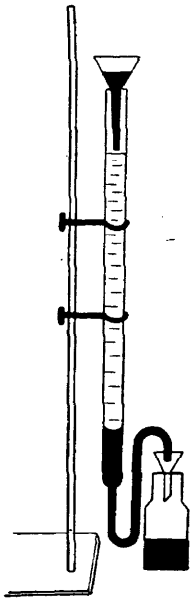


Рис. 10. Прибор для очистки ртути.

После удаления воздуха колбу помещают в баню с температурой на 10—20 *град* ниже ожидаемой температуры стеклования и выдерживают 10—15 *мин*. Затем температуру бани повышают со скоростью 2 *град* в 10 *мин*, отмечая уровень ртути в капилляре, соответствующий данной температуре.

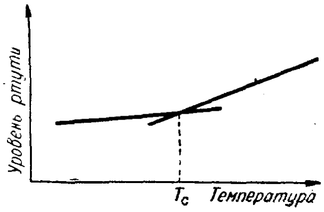


Рис. 9. Зависимость объема ртути от температуры.

На основании полученных данных составляют таблицу и строят график зависимости уровня (объема) ртути в капилляре (в *мм*) от температуры (в °С). За температуру стеклования принимают температуру, при которой на прямой (рис. 9) наблюдается перелом. Проводят не менее двух определений и из полученных результатов принимают среднее значение (если расхождение составляет не более 2 *град*).

Форма записи результатов

Дата . . . . Номер образца . . . . Наименование образца . . . .

Температура, °С	Уровень ртути в капилляре, *мм*

Примечание. Под прибор необходимо подставить металлический поднос и пролившуюся ртуть немедленно собрать. После окончания работы необходимо тщательно удалить ртуть с подноса.

Используемая для определения ртуть должна быть тщательно промыта и высушена. Очистить ртуть можно следующим образом. Загрязненную ртуть

наливают на вложенный в стеклянную воронку (конец воронки следует оттянуть в виде капилляра) бумажный фильтр, в дне которого булавкой сделано отверстие (рис. 10). Воронку вставляют в длинную (до 100 *см*) трубку, которая заполнена 8% раствором HNO_3, содержащим около 5% $HgNO_3$. Ртуть проходит через отверстие в фильтре в трубку, где освобождается от примесей всех металлов, кроме платины, серебра и золота (от пыли очищается на фильтре), и собирается в стеклянном сосуде.

Очистку повторяют несколько раз, после чего ртуть переливают в фарфоровую чашку и промывают водой до полного удаления HNO_3. Капли воды с поверхности ртути снимают полосками фильтровальной бумаги.

Для освобождения ртути от примесей благородных металлов ее перегоняют в вакууме.

Снятие термомеханических кривых и определение температур стеклования и текучести

Определение с помощью динамометрических весов В. А. Каргина

Сущность метода заключается в определении деформации полимера под действием одноосного сжатия в зависимости от температуры.

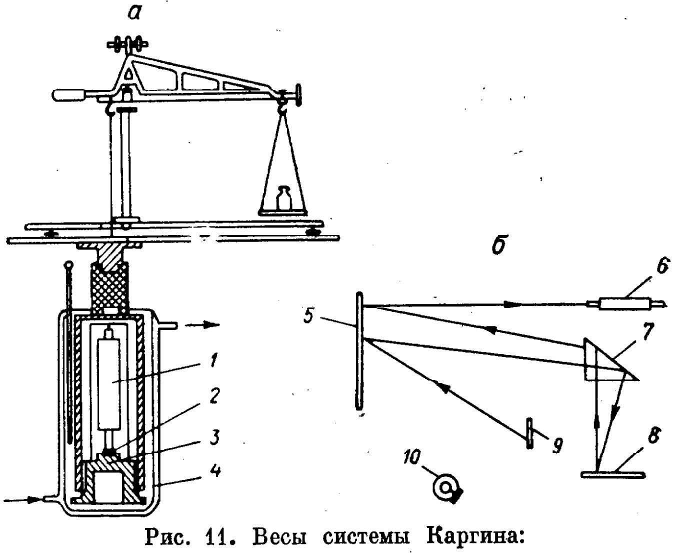


Рис. 11. Весы системы Каргина:

а — схема прибора; *б* — схема оптического устройства; *1* — груз; *2* — образец; *3* — винтовой столик; *4* — термостат; *5* — отражатель; *6* — зрительная труба; *7* — призма; *8* — зеркало; *9* — шкала; *10* — осветитель.

Весы системы В. А. Каргина (рис. 11, *а*) представляют собой аналитические весы с отношением плеч 1 : 10. К одному плечу коромысла весов вместо чашки подвешен на тонкой нити груз *1*, который уравновешивается гирями на другой чашке.

Отсчет деформации производят с помощью оптического устройства (рис. 11, *б*), состоящего из укрепленного на коромысле весов зеркальца *8*, оптической призмы *7*, отражателя *5*, шкалы *9*, осветителя *10* и зрительной трубы *6* с перекрестием.

При испытании термостойких полимеров деформацию замеряют через каждые 5 *мин*, для менее термостойких материалов этот интервал сокращают до 2—3 *мин*. Время действия нагрузки 10 *сек*.

Ход определения

Испытуемый образец *2* толщиной 3 ± 0,02 *мм* и диаметром 10 *мм*, устанавливают на винтовой столик *3* и поднимают до соприкосновения с грузом при уравновешенном коромысле весов. Винтовой столик с образцом помещают в термостат *4*. Образец термостатируют до начала первого определения в течение 15 *мин*. Температуру повышают со скоростью 1 *град/мин*.

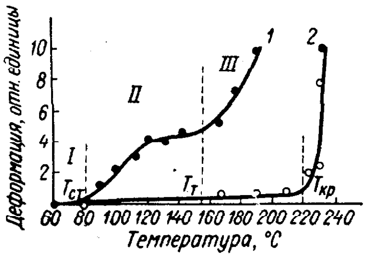


Рис. 12. Термомеханические кривые атактического (*1*) и изотактического (*2*) полистирола:

I — стеклообразное состояние; *II* — высокоэластическое состояние; *III* — вязкотекучее состояние.

По кресту на зрительной трубе проводят отсчет делений по шкале. Затем снимают с чашки весов определенный груз (обычно 5 *гс*), при этом к образцу прилагается нагрузка в 10 раз больше веса снятого груза. При перемещении груза зеркальце весов поворачивается на некоторый угол и в зрительную трубу уже будет виден другой участок шкалы. Через 30 *сек* снова проводят отсчет делений по шкале. Разность двух отсчетов составляет относительную величину деформации образца при данной температуре.

По результатам измерения деформации при каждой данной температуре строят кривую зависимости деформации от температуры и находят температуры стеклования и текучести.

На рис. 12 представлены термомеханические кривые аморфного и кристаллического полистирола. Для аморфных полимеров высокого молекулярного веса термомеханическая кривая (*1*) имеет три участка, соответствующие трем физическим состояниям: стеклообразному *I*, высокоэластическому *II* и вязкотекучему *III*. Точки перегиба этой кривой соответствуют температурам стеклования и текучести.

Кристаллический полимер при нагревании выше температуры кристаллизации переходит в зависимости от молекулярного веса в высокоэластическое или вязкотекучее состояние. Кристаллический (изотактический) полистирол (кривая *2*) ниже температуры кристаллизации ведет себя при малых напряжениях как твердое тело, выше температуры кристаллизации переходит в вязкотекучее состояние.

Определение с помощью консистометра Хепплера

Консистометр является универсальным прибором, позволяющим снимать температурные и механические временные показатели веществ в стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем состояниях без применения эмпирически установленных констант.

Консистометр Хепплера (рис. 13) состоит из термостата, в который помещается стакан *3* с испытуемым образцом *2*, рычага *11* со штырьками для подвеса груза *9* и противовесом *12* и укрепленного на корпусе прибора индикатора *8* для снятия числовых показаний. К консистометру прилагается набор термометров с диапазоном измерения температур от —80 до +250° С.

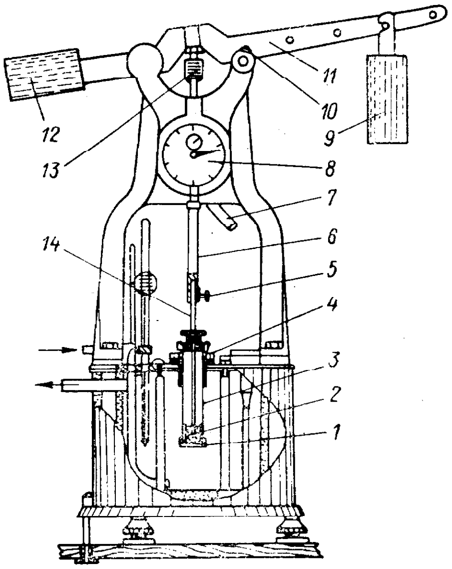


Рис. 13. Консистометр Хепплера:

1 — чашка; *2* — образец; *3* — стакан; *4* — направляющая втулка; *5* — винт; *6* — держатель; *7* — арретир индикатора; *8* — индикатор; *9* — груз; *10* — предохранительная планка; *11* — рычаг; *12* — противовес; *13* — головка; *14* — стержень с площадкой.

Образцы для испытаний в форме цилиндров диаметром 11,28 *мм* (что соответствует площади поперечного сечения 1 $см^2$) и высотой 10 *мм* готовят либо прессованием порошка полимера, либо выпиливанием из блока.

Испытуемый образец помещают в специальную чашку (1) навинчивающуюся на измерительный стакан. Нагрузка, создаваемая на приборе, может составлять от 0,075 до 75 $кгс/см^2$. Величина нагрузки равна произведению веса груза, подвешиваемого на штырек, на номер этого штырька, соответствующий длине плеча. Нагрузка передается на образец через головку *13*, держатель *6* и стержень *14* с плоской площадкой, которая привинчена винтом *5*. Стержень центрируется в измерительном стакане с помощью направляющей втулки *4*, навинченной сверху на стакан.

Обогрев осуществляется с помощью вмонтированного электрообогревателя, который включается через автотрансформатор. Для создания отрицательных температур в приборе предусмотрены патрубки для ввода и вывода охлаждающего рассола.

Ход определения

Перед измерением стакан с испытуемым образцом термостатируют в течение 15 *мин*. Затем выдвигают предохранительную планку *10* и рычаг без груза опускают на головку. Открывают арретир *7*

и стержень плавно опускают на образец. Через 10 *сек* замеряют по индикатору нулевую точку. Затем стержень с рычагом вновь поднимают, подвешивают соответствующий груз и операцию повторяют еще раз, проводя замеры через 10 *сек*, после приложения нагрузки. Разность показаний индикатора составляет величину деформации образца при данной температуре, нагрузке и времени ее действия.

Для снятия термомеханической кривой деформацию измеряют через каждые 5° С (со скоростью подъема температуры 1 *град/мин*). Нагрузка при этом остается постоянной и составляет обычно 5 *кгс/см*^{2} (чем жестче полимер, тем выше нагрузка).

По результатам измерения деформации при каждой данной температуре строят кривую зависимости деформации от температуры. Точки перегиба этой кривой соответствуют температурам стеклования и текучести.

Определение температур стеклования, кристаллизации и плавления методом дифференциально-термического анализа

Дифференциально-термический анализ (ДТА) является чувствительным методом, который позволяет наблюдать всевозможные изменения, протекающие при нагревании исследуемого образца

Рис. 14. Схематическая кривая дифференциально-термического анализа.

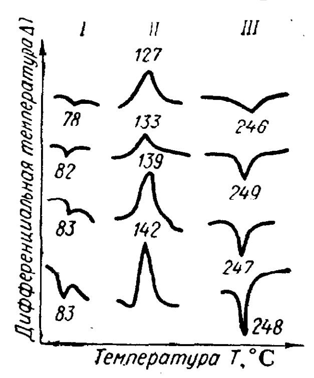


Рис. 15. Влияние скорости нагревания образца на результат дифференциально-термического анализа неориентированного полиэтилентерефталата:

I — стеклование; *II* — кристаллизация; *III* — плавление.

и сопровождающиеся выделением или поглощением тепла. Этим методом можно с высокой точностью определить температуры плавления, стеклования, кристаллизации, а также окисления и разложения полимера.

Стеклование, кристаллизация, окисление и разложение — экзотермические процессы, в то время как плавление сопровождается поглощением тепла.

На рис. 14 схематически изображена кривая ДТА, на которой обозначены физические переходы и химические превращения полимера, соответствующие отдельным перегибам кривой. При снятии кривой ДТА существенное значение имеют размер и вид исследуемого образца, скорость нагревания и атмосфера, в которой проводится опыт. В зависимости от скорости нагревания изменяется высота пиков на кривой ДТА (рис. 15).

Для снятия кривых ДТА применяют различные приборы, из которых наиболее совершенным и универсальным является дерива-

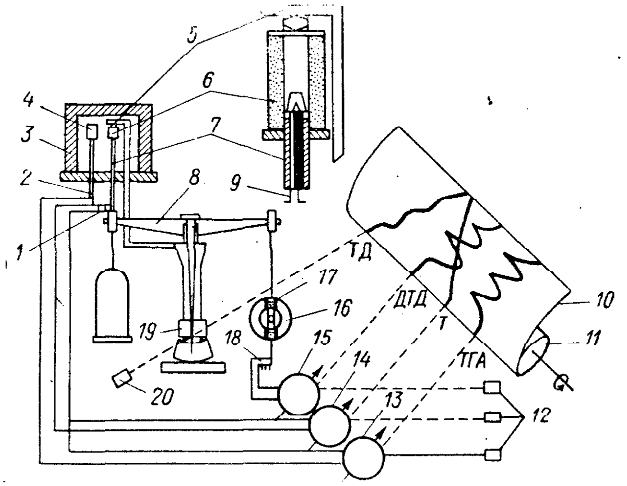


Рис. 16. Принципиальная схема дериватографа системы Ф. Паулик, И. Паулик и Л. Эрдеи:

1 — провод токоотвода; *2* — инертный термоэлемент; *3* — печь; *4* — инертный материал; *5* — опора образца; *6* — образец; *7* — стержень термоэлемента образца; *8* — плечо весов; *9* — нить термоэлемента; *10* — бумага фоторегистрационная; *11* — фотобарабан; *12* — осветительная лампа гальванометров ТД; *13*, *14* и *15* — гальванометры ТГА, Т и ДТД; *16* — тело магнита; *17* — катушка магнита; *18* — плечо весов; *19* — щель ТГ (ДТ), *20* — осветительная лмапа.

тограф системы Ф. Паулик, И. Паулик и Л. Эрдеи (рис. 16). Основное преимущество его заключается в возможности одновременного проведения термогравиметрического анализа (ТГА). Установка работает автоматически, кривые записываются на светочувствительной бумаге, закрепленной на фоторегистрирующем барабане.

Методы определения теплостойкости

Под термином теплостойкость понимают ту предельную температуру, при которой полимер под действием нагрузки теряет механическую прочность. Для определения теплостойкости измеряют температуру начала деформации полимерных образцов при приложении определенной нагрузки. Величина теплостойкости зависит от нагрузки, а следовательно, от метода определения (табл. 5).

Таблица 5

Методы определения теплостойкости

Метод	Вид деформации	Нагрузка, $кгс/см^2$	Скорость повышения температуры, *град/ч*	Фиксируемая деформация, *мм*
Мартенса	Изгиб	50	50	6
	»	4,6; 18,5	120	0,25
Вика	Вдавливание цилиндра	500	50	1
Журкова	Вдавливание сферы	1000 (абсолютная нагрузка)	36	0,5
НИИПП	То же	1000 (абсолютная нагрузка)	36	0,75
Каргина	Сжатие	0,07; 0,15	Выдерживается температурная площадка	Деформация не задается, теплостойкость определяют по кривой
Лазуркина	Вдавливание цилиндра	500	То же	То же
Канавца	Сдвиг	0,1—0,3	50	»

Определение теплостойкости по Вика

Метод основан на измерении температуры, при которой плоско отшлифованный цилиндрический наконечник сечением 1 $мм^2$ вдавливается в образец на глубину 1 *мм* под действием постоянной нагрузки. Для испытания применяют образцы толщиной не менее 3 *мм*.

Испытания проводят на приборе Вика (рис. 17), который состоит из стержня *3* с наконечником *2*, нагружающего приспособления *4* со сменным грузом и указателя деформации. Диаметр сечения наконечника в нижней части 1,13 *мм*. Эта часть плоско отшлифована и имеет площадь 1 $мм^2$. При испытании наконечник вдавливается в образец *1* на глубину 1 *мм*.

Сменные грузы прибора обеспечивают общую нагрузку 5000 ± 10 и 1000 ± 10 *гс*. Величина нагрузки выбирается в зависимости от испытуемого материала и определяется техническими условиями.

Цена деления указателя деформации должна быть не более 0,2 *мм*. Прибор

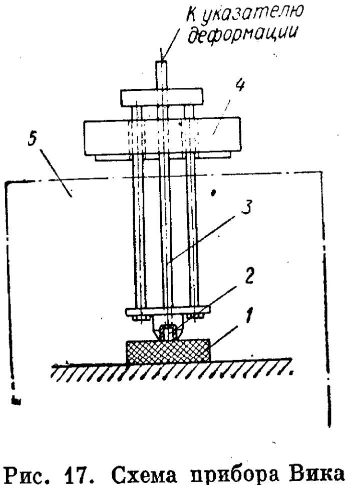


Рис. 17. Схема прибора Вика для испытания на теплостойкость:

1 — образец; *2* — наконечник; *3* — стержень; *4* — нагружающее приспособление; *5* — термошкаф.

помещен в термошкаф *5*, в котором при помощи терморегулирующего устройства обеспечивается постоянное повышение температуры со скоростью 50 ± 5 *град/ч*.

Ход определения

Образец полимера устанавливают в приборе таким образом, чтобы отшлифованная плоскость наконечника находилась в центре образца и соприкасалась с ним. После этого на образец дают нагрузку и включают обогрев. Температура контролируется двумя термометрами с ценой деления не более 1° С. Температура, при которой наконечник прибора погружается в образец на глубину 1 *мм*, служит показателем теплостойкости материала по Вика. Прибор обычно снабжен звуковой сигнализацией (звонком), которая автоматически включается, как только наконечник погрузится в образец на заданную глубину.

Испытания проводят на трех образцах и за показатель теплостойкости принимают среднее арифметическое значение.

Метод не применим, если материал макронеоднороден (например, слоистые пластики).

Определение теплостойкости по Мартенсу

Метод заключается в том, что брусок из испытуемого материала размером (120 ± 2) × (15 ± 0,2) × (10 + ± 0,2) *мм* подвергают действию изгибающего усилия 50 *кгс/см*^{2} при постепенном нагревании. Температура, при которой испытуемый образец деформируется на определенную величину (6 *мм* по шкале прибора) или разрушается при изгибе, фиксируется как теплостойкость данного материала.

Определение проводят на приборе Мартенса (рис. 18).

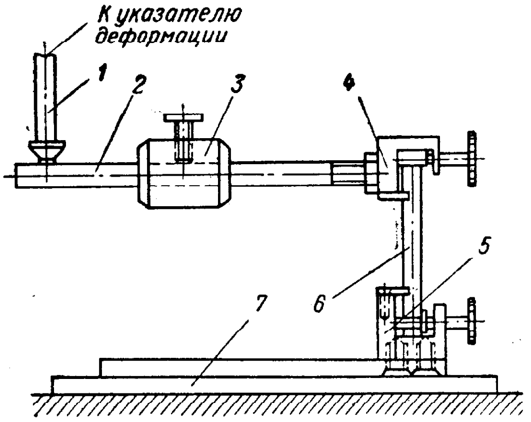


Рис. 18. Схема прибора Мартенса для испытания на теплостойкость:

1 — стержень; *2* — рычаг; *3* — груз; *4* и *5* — верхний и нижний зажимы; *6* — образец; *7* — плита.

Ход определения

Стандартный образец закрепляют строго вертикально нижним концом в зажиме *5*, а верхним концом в зажиме *4*. Верхний зажим соединен с рычагом *2*, на котором находится груз *3*, способный передвигаться по рычагу. Перед испытанием груз устанавливают

так, чтобы изгибающее напряжение на образец составляло 50 *кгс/см²*. Расстояние l_1 (в *см*) от оси испытуемого образца *6* до центра тяжести подвижного груза *3* определяют по формуле:

$$\sigma=\frac{6\,(Pl+P_1l_1+P_2l_2)}{bh^2}$$

откуда

$$l_1=\frac{\frac{1}{6}\,\sigma bh^2-Pl-P_2l_2}{P_1}$$

где σ — заданное изгибающее напряжение, 50 *кгс/см²*;
P — вес стержня без подвижного груза, *кгс*;
P_1 — вес подвижного груза с винтом, *кгс*;
P_2 — вес указателя деформации, *кгс*;
l — расстояние от оси образца до центра тяжести стержня без верхнего зажима, *см*;
l_2 — расстояние от оси образца до точки опоры указателя, *см*;
b и h — ширина и толщина образца, *см*.

Для приборов, снабженных автоматической сигнализацией, величины P_2 и l_2 не учитываются, так как указатель деформации заменен контактной пластинкой.

Нагревательный шкаф, в котором установлен прибор Мартенса, обогревается с таким расчетом, чтобы температура повышалась равномерно со скоростью 50 *град/ч*. Под действием температуры и груза *3* брусок изгибается и рычаг *2* с указателем деформации начинает постепенно опускаться. Температура, при которой указатель опустится на 6 *мм* (фиксируется по шкале), служит показателем теплостойкости материала по Мартенсу.

Испытания проводят на трех образцах и из полученных результатов принимают среднее значение.

Определение теплостойкости по методу НИИПП

Метод заключается в определении температуры, при которой наконечник прибора, имеющий форму шарика диаметром 6 *мм*, вдавливается в образец на глубину 0,75 *мм* под действием постоянной нагрузки. Этой деформации соответствуют модули упругости материала, равные 50, 100 или 200 *кгс/см²* в зависимости от величины прилагаемой нагрузки при действии ее в течение 20 *сек*. Определенная таким способом температура условно принимается за теплостойкость материала (T_{50}, T_{100}, T_{200}).

Метод не распространяется на пенистые, слоистые, сотовые и ячеистые пластмассы.

Для испытания применяют образцы в виде цилиндра диаметром $15 \pm 1{,}0$ *мм* и высотой $7{,}0 \pm 1$ *мм*. Для устранения внутренних напряжений образцы прогревают в течение 30 *мин* при температуре на 10—20 *град* выше предполагаемой максимальной температуры испытания. После медленного охлаждения до комнатной температуры

образцам осторожной механической обработкой придают стандартные размеры.

Испытания проводят на приборе (рис. 19), в основу конструкции которого положен прибор С. Н. Журкова. На кронштейне *1*

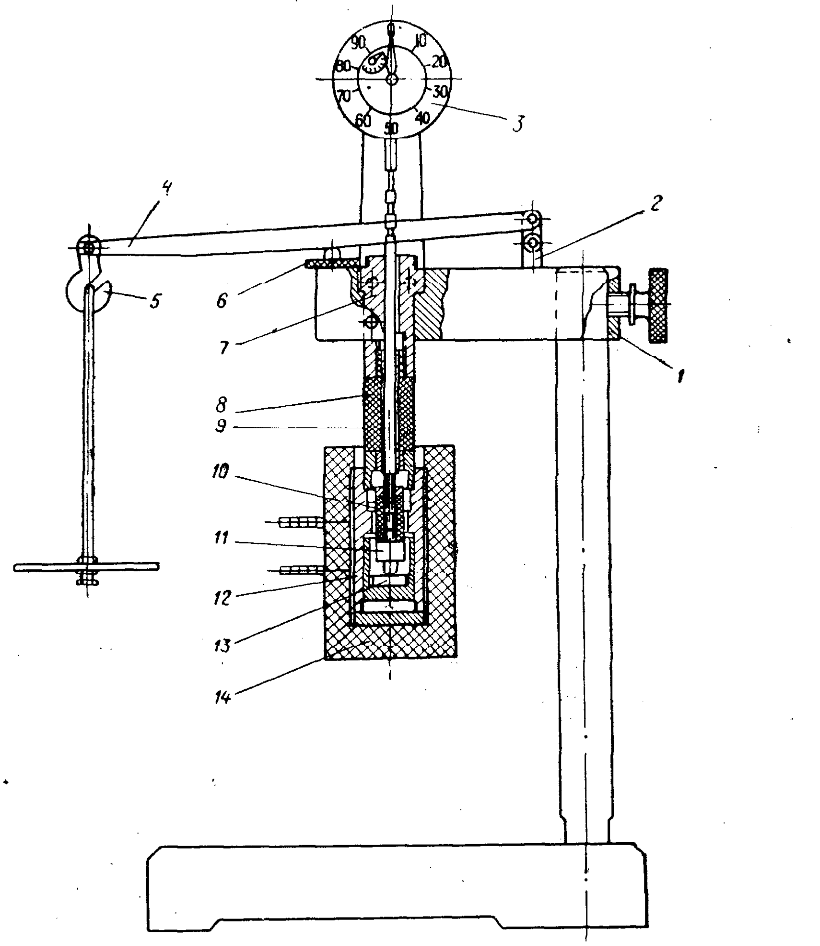


Рис. 19. Прибор НИИПП для испытания на теплостойкость:

1 — кронштейн; *2* — опора коромысла; *3* — индикатор; *4* — рычаг; *5* — серьга; *6* — винт; *7* — направляющее устройство штока; *8* — теплоизоляционная втулка; *9* — шток; *10* — теплоизоляционная секция; *11* — патрон; *12* — корпус; *13* — образец; *14* — электрическая печь.

укреплен рычаг второго рода *4*, передающий нагрузку на образец. Соотношение плеч рычага 1 : 3. Для устранения усилий, перпендикулярных оси штока *9*, опора *2* коромысла сделана плавающей. На этом же кронштейне укреплено направляющее устройство штока *7*, имеющее теплоизоляционную втулку *8*. Шток также имеет теплоизолирующую секцию *10*.

На свободном конце рычага имеется серьга *5*, на которую надевается подвес с грузом. На кронштейне, кроме того, находится винт *6* для плавной подачи нагрузки на образец и индикатор *3* с пределами измерений от 0 до 5 *мм*. На направляющее устройство навинчивается корпус *11*, в который помещается патрон *13* с образцом *12*. На корпус свободно надевается электрическая печь *14*.

Скорость подъема температуры нагревателя регулируется с помощью лабораторного автотрансформатора и должна составлять $3 \pm 0{,}5$ *град* за 5 *мин* или 36 ± 3 *град/ч*. Температура измеряется с точностью $\pm 0{,}5°$ С.

Глубину вдавливания шарика следует отсчитывать от верхней поверхности образца с точностью $\pm 0{,}01$ *мм*.

Ход определения

В прибор устанавливают стандартный образец и до начала испытаний при комнатной температуре дают на него 3—4 раза нагрузку для обеспечения более плотного прилегания его к поверхности. После этого включают обогрев, быстро нагревают образец до температуры на 20—30 *град* ниже предполагаемой и выдерживают его при этой температуре 10—15 *мин*. Затем дают на образец нагрузку 1 *кгс*, через 20 *сек* измеряют его деформацию и снимают нагрузку. Если теплостойкость образца неизвестна, то измерение деформации необходимо начинать с комнатной температуры.

Включают терморегулирующее устройство и замеряют деформацию через каждые 5 *мин* до тех пор, пока глубина вдавливания шарика составит не менее 1,5 *мм*. (Для пространственно структурированных полимеров испытания ведут до тех пор, пока деформация не начнет уменьшаться или не станет постоянной). После последнего измерения образец выдерживают в приборе 5—10 *мин*, а затем, не производя измерений, выключают обогрев.

После охлаждения прибор разбирают и измеряют высоту образца. Если окажется, что высота образца изменилась более, чем на 0,1 *мм*, опыт повторяют на образце, прогретом для устранения внутренних напряжений при более высокой температуре.

По результатам измерений строят график зависимости глубины вдавливания шарика от температуры и находят температуру, соответствующую деформации 0,75 *мм*. Испытания проводят на трех образцах и за показатель теплостойкости принимают среднее арифметическое значение.

Определение показателя текучести расплава

Показатель текучести расплава * — условная величина, характеризующая поведение полимера в вязкотекучем состоянии при переработке его в изделия методами литья под давлением, экструзии и др. Эту характеристику обычно определяют для термопластичных

* В литературе эту характеристику полимеров часто называют индексом расплава.

материалов (полиолефины, полиформальдегид и др.) и выражают количеством полимера в граммах, которое проходит через стандартное сопло в течение 10 *мин* при определенных температуре и нагрузке.

Испытания проводят на пластометре (рис. 20), который представляет собой стальной цилиндрический корпус *4*, имеющий два продольных канала. Один канал служит для загрузки испытуемого материала, а другой предназначен для термопары. Диаметр втулки центрального канала 9,55 ± 0,025 *мм*, длина 115 *мм*. В центральном канале корпуса помещается поршень *3* из закаленной стали, длина которого равна длине канала. На нижнем конце поршня имеется направляющая часть, диаметр которой на 0,075 *мм* меньше диаметра канала. Длина направляющей части 6,35 ± 0,10 *мм*. На верхней части поршня находится втулка *2*, на которой помещен съемный груз. В нижней части центрального канала укреплено стандартное сопло *6*, выполненное из закаленной стали, диаметром 2,095 ± 0,005 и длиной 8,0 ± 0,25 *мм*. Его применяют для полимеров с показателем текучести расплава от 0,15 до 25 *г/10 мин*; при большей текучести полимеров (от 25 до 250 *г/10 мин*) применяют нестандартное сопло с внутренним диаметром 1,160 — 1,200 *мм*.

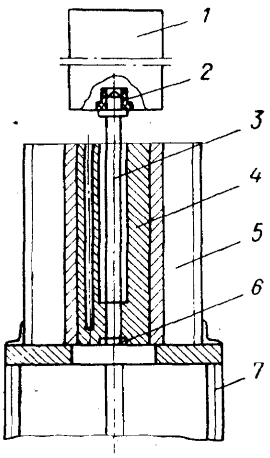


Рис. 20. Схема прибора для определения показателя текучести расплава:

1 — груз; *2* — втулка; *3* — поршень; *4* — цилиндр; *5* — электрообогрев; *6* — сопло; *7* — подставка.

Корпус пластометра имеет электрообогрев, при помощи которого можно создавать в цилиндре необходимую температуру. Температура поддерживается автоматически и регулируется при помощи электронного потенциометра.

Прибор снабжен выдавливающим устройством для удаления остатков испытуемого полимера.

Все поверхности пластометра, соприкасающиеся с материалом, должны быть отполированы. Пластометр устанавливают вертикально и укрепляют на штативе.

Полимер для испытаний применяют в виде порошка или небольших гранул.

Вес груза P (в *гс*) для стандартного сопла рассчитывают по формуле:

$$P = 464 \frac{D^2}{d^4},$$

где D — диаметр поршня, *мм*;
d — диаметр сопла, *мм*.

Колебания в весе груза допускаются в пределах ±10 *гс*.

Ход определения

Перед началом испытаний цилиндр и поршень нагревают до нужной температуры, выдерживают в течение 15 *мин*, а затем в центральный канал вводят навеску испытуемого полимера и опускают поршень без груза. Спустя 3—4 *мин*, когда установится необходимая температура полимера, на поршень помещают рассчитанный по приведенной выше формуле груз (вес груза вместе с поршнем должен составлять 2160 *гс* для создания давления на расплав 3 $кгс/см^2$).

После приложения нагрузки материал начинает выдавливаться через сопло пластометра. Первую выдавленную порцию загрузки (примерно 1/3) отбрасывают. Последующие порции срезают через определенные промежутки времени острым ножом и после охлаждения — взвешивают.

Масса загружаемого в цилиндр пластометра полимера и промежутки времени, через которые следует срезать выдавливаемый из сопла полимер, зависят от предполагаемого значения показателя текучести:

Показатель текучести расплава, *г*/10 *мин*	0,15—1,0	1,0—3,5	3 5—10	10—25
Загрузка полимера, *г*	3—4	4—5	6—8	6—8
Промежуток времени, *сек*	240	60	30	20

Определение растворимости

Определение растворимости полимеров имеет большое практическое значение при их переработке, а также при исследовании особенностей их строения (линейное или трехмерное).

Растворение полимера происходит тогда, когда суммарная энергия взаимодействия полимерных молекул и молекул растворителя превышает энергию взаимодействия между молекулами полимера и между молекулами растворителя.

Процесс растворения полимеров имеет характерную особенность: растворению обычно предшествует набухание, сопровождающееся увеличением объема полимера. При набухании подвижные молекулы растворителя проникают между молекулами полимера и раздвигают их цепи в результате разрушения межмолекулярных связей. Лишь после этого макромолекулы начинают медленно диффундировать в растворитель, что приводит затем к образованию однородной гомогенной системы.

Растворимость полимеров данного гомологического ряда падает с повышением молекулярного веса. При одинаковом химическом составе и молекулярном весе, благодаря более рыхлой упаковке, легче растворяются полимеры разветвленного строения.

Аморфные полимеры растворяются значительно легче кристаллических. Присутствие в макромолекуле группировок, способных образовывать водородные связи, затрудняет растворение. Такое же влияние оказывают и ароматические циклы, придающие цепи жесткость. Даже небольшое число мостичных связей между цепями

делает полимеры нерастворимыми, способными лишь к ограниченному набуханию. При высокой частоте поперечных связей полимер теряет способность к набуханию.

Количественное определение растворимости

Реактивы	Приборы
Растворители, относящиеся к различным классам органических соединений (спирты, кетоны и т. д.)	Пробирки Микробюретка или градуированная пипетка емкостью 2—5 *мл*

Ход определения

В чистые высушенные пробирки помещают по 10 *мг* сухого измельченного полимера и из микробюретки или градуированной пипетки наливают по 2 *мл* растворителя. Пробирки закрывают пробками и выдерживают 24—48 *ч* при комнатной температуре, периодически встряхивая их содержимое. Полимер считают растворимым в данном растворителе, если образуется однородный раствор.

Отмечают также состояние полимера, не растворяющегося в данном растворителе (происходит набухание или нет). Если полимер не растворяется при комнатной температуре, смесь осторожно нагревают до температуры кипения растворителя. В случае растворения полимера при нагревании раствор охлаждают, чтобы выяснить, остается полимер в растворе или осаждается. Если полимер набухает, но не растворяется, необходимо испытать родственные растворители и их смеси.

Набухание без растворения даже в растворителях, наиболее сильно действующих на данный тип полимера, обычно свидетельствует о наличии трехмерной структуры. Полимеры трехмерного строения могут содержать экстрагируемые фракции с относительно небольшим молекулярным весом.

Сравнение растворяющей способности растворителей

Иногда необходимо не только знать, в каких растворителях растворяется данный полимер, но и оценить их растворяющую способность. Растворяющую способность растворителя по отношению к данному полимеру можно измерить величиной разбавления, т. е. количеством осадителя (нерастворителя), добавленного к раствору до появления неисчезающей мутности раствора. Величина разбавления может быть выражена либо объемом осадителя (в *мл*), либо отношением числа молей осадителя к числу молей растворителя.

Для определения можно использовать растворы, приготовленные для качественного определения растворимости, или специально приготовить аналогичные растворы, как описано выше.

Ход определения

В пробирку с раствором из микробюретки медленно по каплям при перемешивании добавляют осадитель. Добавление осадителя (титрование) прекращают при появлении в растворе неисчезающей мути. Количество осадителя (в *мл* или в *моль/моль* растворителя), израсходованное на титрование, служит мерой растворимости полимера. По ее значениям сравнивают растворители. Большее количество осадителя требуется добавить в тот раствор полимера, который содержит лучший растворитель.

Описанный метод отличается простотой, доступностью и расходом малых количеств вещества и растворителей. Точность определения вполне достаточна для лабораторного контроля растворимости полимеров и сополимеров и характеристики растворителей по их растворяющей способности.

Наиболее часто применяемые растворители и осадители приведены в Приложении 3.

Определение вязкости растворов полимеров

Вязкостью, или внутренним трением, называют свойство жидкости сопротивляться взаимному перемещению ее частиц, вызываемому действием приложенной к жидкости силы. Вязкость η характеризуется величиной, называемой динамической или абсолютной вязкостью, в абсолютной системе мер имеющей размерность *г/(см · сек)*. За единицу динамической вязкости принимают сопротивление, оказываемое жидкостью при относительном перемещении двух ее слоев площадью 1 *см*^{2}, отстоящих друг от друга на расстоянии 1 *см*, под влиянием внешней силы, равной 1 *дин*, при скорости перемещения 1 *см/сек*. Единица динамической вязкости называется пуазом (*пз*), сотая ее часть — сантипуазом (*спз*).

Кроме динамической вязкости часто употребляется величина кинематической вязкости, которая представляет собой отношение абсолютной вязкости данной жидкости к ее плотности при той же температуре:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}$$

Единица с размерностью *см*^{2}*/сек* называется стоксом (*ст*), сотая ее часть — сантистоксом (*сст*). Таким образом, 1 *ст* представляет собой вязкость жидкости с плотностью 1 *г/см*^{3}, которая при взаимном перемещении со скоростью 1 *см/сек* двух ее слоев площадью 1 *см*^{2}, находящихся на расстоянии 1 *см*, оказывает сопротивление равное 1 *дин*.

Для характеристики растворов полимеров определяют как абсолютную, так и «условную» вязкость. Наиболее широкое распространение получили приборы, основанные на измерении времени истечения определенного объема раствора (капиллярные вискози-

метры и различные воронки) и времени падения шара через слой раствора определенной высоты (шариковые вискозиметры).

Так как вязкость сильно изменяется с температурой, измерять ее следует при строго определенной температуре (обычно при 20° С). Вязкость растворов высокомолекулярных соединений зависит как от концентрации, так и от их молекулярного веса; при одинаковой концентрации растворов вязкость повышается с увеличением молекулярного веса полимера. Вязкость является важной технической характеристикой и в значительной мере обусловливает области применения полимерных продуктов.

Определение абсолютной вязкости при помощи капиллярного вискозиметра

Для определения абсолютной вязкости пользуются вискозиметром Пинкевича (рис. 21). Абсолютная вязкость может быть рассчитана по формуле Пуазейля:

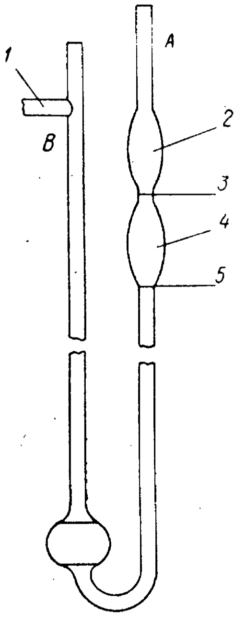


Рис. 21. Вискозиметр Пинкевича:

A и *B* — колена; *1* — отводная трубка; *2* и *4* — расширения; *3* и *5* — метки.

$$\eta = \frac{\pi \Delta P r^2}{8lV} \cdot \tau$$

где η — абсолютная вязкость, *пз*;

ΔP — разность давлений на концах капилляра, *дин/см*²;

r и l — радиус и длина капилляра, *см*;

V — объем жидкости, протекающей через капилляр, *см*³;

τ — время истечения жидкости, *сек*.

Если жидкость вытекает из капилляра под действием собственного веса, то

$$\Delta P = gH\rho$$

где g — ускорение силы тяжести;

H — разность уровней жидкости в коленах прибора;

ρ — относительная плотность жидкости.

Тогда

$$\eta = \frac{\pi g H \rho r^4}{8lV} \cdot \tau$$

Величины V, l и r постоянны для данного вискозиметра, высота столба также должна быть постоянной, поэтому

$$\frac{\pi g H r^4}{8lV} = \text{const} = K$$

Величина K называется постоянной вискозиметра. Ее рассчитывают по времени истечения через данный вискозиметр жидкости с известной вязкостью:

$$K = \frac{\eta_0}{\rho_0 \tau_0}$$

где η_0, ρ_0 и τ_0 — вязкость, плотность и время истечения калибровочной жидкости.

Значение K дается в паспорте, приложенном к вискозиметру. Абсолютную вязкость рассчитывают по формуле:

$$\eta = K\tau\rho$$

где η — вязкость, *пз*;

K — постоянная вискозиметра;

τ — среднее время истечения раствора, *сек*;

ρ — плотность раствора при температуре измерения по отношению к плотности воды при 4° С.

Ход определения

На отводную трубку *1* надевают резиновую трубку. Зажав пальцем колено *B* и перевернув вискозиметр, опускают в сосуд с раствором колено *A* и заполняют его (с помощью резиновой груши) до метки *5*, следя за тем, чтобы в капилляре и в расширениях *2* и *4* не образовывалось пузырьков воздуха, разрывов и пленок. Когда уровень раствора достигнет метки *5*, вискозиметр быстро вынимают из сосуда и переворачивают его в нормальное положение. Фильтровальной бумагой обтирают конец колена *A*, снимают с трубки *1* резиновую трубку.

На колено *A* надевают резиновую трубку, вискозиметр строго вертикально помещают в термостат и выдерживают при требуемой температуре не менее 10 *мин*. После этого засасывают раствор в расширение *4* немного выше метки *3*, следя за тем, чтобы в капилляре и расширении *4* не образовывалось пузырьков воздуха, разрывов и пленок, и измеряют время истечения раствора между метками *3* и *5*. Определение повторяют несколько раз и принимают среднее из трех значений, отличающихся не более чем на 0,2 *сек*.

Примечание. 1. Кинематическая вязкость раствора ν (в *сст*) может быть рассчитана по формуле

$$\nu = Kt$$

2. Приготовление раствора и подготовку вискозиметра см. в гл. IV.

Определение абсолютной вязкости при помощи шарикового вискозиметра

Наиболее распространенным шариковым вискозиметром, позволяющим с большой точностью определять абсолютную вязкость растворов полимеров, является вискозиметр Хепплера прецезионного типа (рис. 22). Вискозиметр состоит из стеклянной трубки *1*, наклоненной к вертикали под углом 10°, которая вмонтирована в стеклянный термостат *2* с термометром *3* и трубками *4* и *5* для ввода и вывода теплоносителя. Трубка *1* сверху и снизу закрывается металлическими или резиновыми пробками (в верхней — имеются капилляры для удаления пузырьков воздуха из раствора). Верхняя

пробка сначала закрывается крышкой, а затем обе пробки прижимаются колпачками, навинчивающимися на парезные втулки. При помощи штифта 7 прибор можно поворачивать на 180°. Для установки прибора горизонтально по уровню 8 служат винты 6. Прибор снабжен набором стеклянных и металлических шариков различного диаметра, позволяющим определять вязкость в пределах от 0,6 до 80 000 *спз* в диапазоне температур от —60 до +150° С при точности измерения от 0,5 до 2,0%.

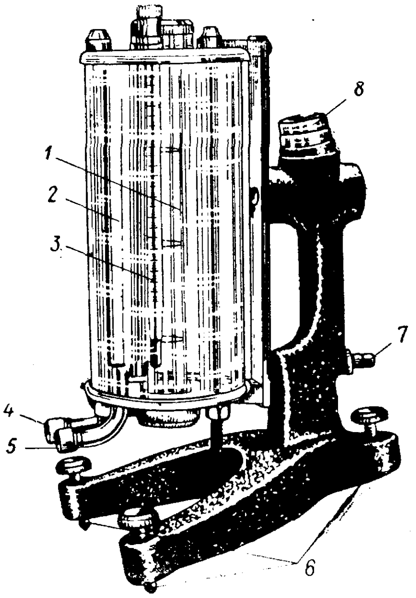


Рис. 22. Вискозиметр Хепплера:

1 — стеклянная трубка; *2* — термостат; *3* — термометр; *4* и *5* — трубки для вывода и ввода теплоносителя; *6* — установочные винты; *7* — поворотный штифт; *8* — уровень.

В зависимости от требуемой температуры в качестве теплоносителя *рекомендуется использовать* воду (от 1 до 95° С), глицерин в смеси с водой или чистый (от +80 до +150° С) и этиловый спирт, чистый или в смеси с водой (от —60 до +30° С). Теплоноситель (чаще всего вода) нагревается в ультратермостате и подается из него в термостат прибора насосом.

Ход определения

Перед проведением определения верхнюю и нижнюю пробки, трубку *1* и шары тщательно промывают подходящим раствором, протирают специальной щеткой, а затем несколько раз ополаскивают диэтиловым эфиром. Если определяют вязкость водных растворов полимеров, промывание проводят горячим раствором соды, содержащим 5% аммиака, а затем тщательно ополаскивают дистиллированной водой. Критерием чистоты является смачивание водой всей внутренней поверхности трубки. Сушка в этом случае не требуется.

При помощи винтов *6* устанавливают уровень *8* в горизонтальное положение. Термостат вискозиметра присоединяют резиновыми шлангами к ультратермостату, включают его обогрев и насосом подают воду в термостат прибора. После установления необходимой температуры трубку *1 закрывают снизу пробкой и колпачком*, наливают предварительно перемешанный и профильтрованный раствор до уровня на 25 *мм* ниже верхнего края трубки, пинцетом опускают в трубку шарик (размер его подбирают опытным путем) и закрывают трубку сверху пробкой. Если под шариком образуются пузырьки воздуха, их удаляют, нажимая на шарик стеклянным стержнем. Пузырьки воздуха из раствора удаляют легким постукиванием по верхней трубке (при наличии пузырьков измерения проводить

нельзя). Верхнюю пробку закрывают крышкой и колпачком и раствор термостатируют 10—15 *мин.*

Освобождают штифт *7* и поворачивают прибор на 180°, в результате чего шарик опускается к противоположному концу трубки. Снова быстро поворачивают прибор на 180°, закрепляют штифт *7* и с помощью секундомера измеряют время прохождения шарика между метками, нанесенными на трубке *1*. Проводят 3—5 измерений, из которых берут среднее значение (расхождение между измерениями не должно превышать 0,2 *сек*).

Абсолютную вязкость η (в *спз*) рассчитывают по формуле:

$$\eta = \tau (\rho_ш - \rho_р) K$$

где τ — время падения шарика, *сек*;

$\rho_ш$ и $\rho_р$ — плотности шарика и раствора, *г/см*^{3};

K — постоянная шарика, определяемая по таблице, приложенной к прибору, *спз·см*^{3}*/(г·сек)*.

Вязкость можно также вычислить с точностью до 1%, пользуясь таблицей, в которой представлена зависимость так называемого фактора данного шарика от плотности раствора. Умножая фактор шарика при данной плотности на время падения шарика, получают вязкость (в *спз*).

Методы определения плотности полимерной сетки

Определение плотности полимерной сетки методом равновесного набухания

В основу метода положена способность пространственных полимеров к изменению степени сорбции паров растворителя (при ограниченном набухании) в зависимости от плотности полимерной сетки.

Равновесная сорбция паров растворителей пространственными полимерами описывается уравнением Флори:

$$\ln a_1 = \ln V_1 + V_2 + xV_2^2 + \frac{\rho V^0}{M_c} < \alpha > {}_0^2 \left[V_2^{1/3} - \frac{2}{f} V_2 \right]$$

где a_1 — активность паров растворителя;

V_1 — объемная доля растворителя ($V_1 = 1 - V_2$);

V_2 — объемная доля полимера в набухшем образце:

$$V_2 = \frac{1}{1 + \frac{\rho}{\rho_ж} \Delta w}$$

x — константа Хаггинса — мера термодинамического сродства полимера и растворителя;

ρ — плотность ненабухшего полимера;

$\rho_ж$ — плотность растворителя;

Δw — количество сорбированных паров, *г/г* полимера;
V^0 — мольный объем растворителя;
M_c — средний молекулярный вес отрезка цепи между узлами сетки, характеризующий плотность полимерной сетки;
$\langle \alpha \rangle_0$ — геометрический параметр; для сетки с беспорядочным расположением узлов $\langle \alpha \rangle = 1$;
f — функциональность сетки, равная числу связей в узле.

Уравнение Флори после преобразования имеет следующий вид:

$$\frac{\left[\ln\left(\frac{a_1}{V_1}\right) - V_2\right]}{V_2^2} = x + \frac{\rho V^0}{M_c V_2^2}\left(V_2^{1/3} - \frac{2}{f} V_2\right)$$

Ход определения

Навеску порошка полимера ~100 *мг* с размером частиц 50—100 *мк* помещают в стеклянную чашку вакуумных сорбционных весов (рис. 23), которая подвешивается на отградуированной молибденовой или вольфрамовой спирали в адсорбционную трубку. Положение

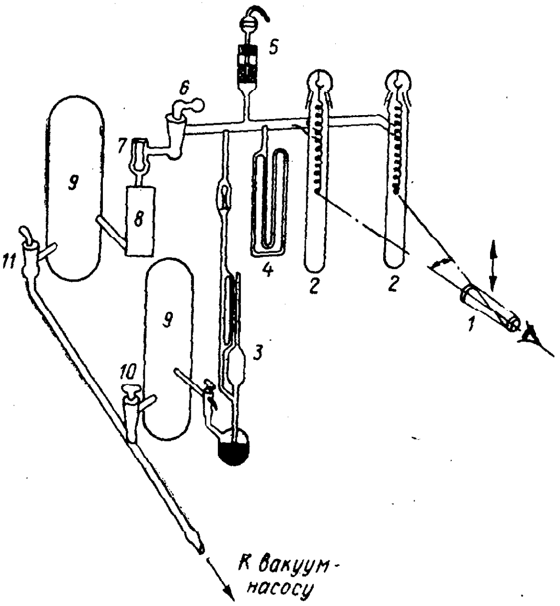


Рис. 23. Схема сорбционной установки:

1 — окуляр катетометра КМ-6; 2 — сорбционные трубки с градуированными молибденовыми или вольфрамовыми спиралями и чашками для навесок полимера; 3 — компрессионный манометр Мак-Леода; 4 — U-образный ртутный манометр; 5 — дозирующее устройство; 6, 10, 11 — краны; 7 — ловушка с жидким азотом; 8 — парортутный насос; 9 — форвакуумные баллоны.

нижнего конца спирали измеряют с помощью катетометра. Затем в течение 6—8 *ч* производят вакуумирование до достижения постоянного веса и остаточного давления $1 \cdot 10^{-7}$ *мм рт. ст.* Измеряют

положение нижнего конца спирали и начинают дозирование паров растворителя в прибор специальным устройством. По удлинению спирали определяют привес образца (Δw). Предварительно градуируют спираль с помощью катетометра для определения ее удлинения под действием известной нагрузки (обычно нагрузку последовательно увеличивают на 10 *мгс* в пределах от 100 до 200 *мгс*).

Равновесную сорбцию паров растворителя определяют по равновесному давлению паров, т. е. по показаниям компрессионного манометра *3* для малых давлений и U-образному манометру *4* для давлений выше 2 *мм рт. ст.*

Измерение изотермии сорбции начинают с весьма малых равновесных концентраций (при $p/p_s = 0{,}02$) и заканчивают при $p/p_s = 0{,}97$ (p — давление паров растворителя по U-образному манометру, *мм рт. ст.*; p_s — упругость насыщенных паров растворителя при данной температуре; $p/p_s = a_1$ — активность паров растворителя).

Равновесие сорбции обычно достигается за 24 *ч*. При измерении изотермии сорбции обычно достаточно определить 5—6 точек в области малых давлений (от $1 \cdot 10^{-7}$ до 2 *мм рт. ст.*) и 6—8 точек в диапазоне равновесных давлений (от 2,0 *мм рт. ст.* до давления насыщения при $p/p_s = 1$).

Измерения производят в двух сорбционных трубках с двумя навесками.

По результатам опыта строят изотерму сорбции в виде графической зависимости количества сорбированных паров растворителя Δw (в *г/г* полимера) от активности паров растворителя $a_1 = p/p_s$.

Для случая, когда константа Хаггинса остается постоянной в определенном интервале изменения активности паров растворителя, преобразованное уравнение Флори является уравнением прямой в координатах $\left[\ln\left(\frac{a_1}{V_1}\right) - V_2\right] / V_2^2$ от $\frac{\rho V_0}{V_2^2}\left(V_2^{1/3} - \frac{2}{f} V_2\right)$. По величинам сорбции, взятым из изотерм при различных активностях паров растворителя, строят графическую зависимость в указанных координатах. Тангенс угла наклона этой прямой выражает величину $1/M_c$, а отрезок, отсекаемый прямой на оси $\left[\ln\left(\frac{a_1}{V_1}\right) - V_2\right] / V_2^2$ характеризует константу Хаггинса для данного полимера и растворителя.

Определение параметров полимерной сетки методом равновесного модуля

Из теории деформации пространственной сетки, образованной гибкими цепными молекулами, известно, что равновесный модуль E_∞ связан с концентрацией поперечных связей в единице объема, т. е. может служить мерой густоты пространственной сетки. Согласно формуле Уолла:

$$E_\infty = 3KTM_c \text{ или } E_\infty = \frac{3RT\rho}{M_c}$$

где K — постоянная Больцмана;
T — абсолютная температура, °K;
M_c — средний молекулярный вес отрезка цепи между узлами сетки;
R — газовая постоянная;
ρ — плотность полимера;
N_c — среднее число поперечных связей в 1 $см^3$ сшитого полимера.

Определение равновесного модуля

Равновесный модуль рассчитывают из уравнения, описывающего равновесную деформацию сетчатых полимеров:

$$\sigma_{\infty\,ист} = E_\infty \varepsilon$$

где $\sigma_{\infty\,ист}$ — истинное равновесное напряжение, *кгс/см²*;
ε — высокоэластическая деформация одноосного растяжения или сжатия.

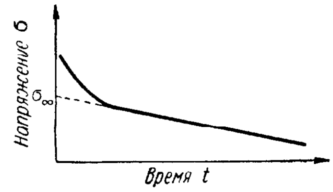


Рис. 24. Кривая релаксации напряжения.

Равновесный модуль одинаков как для растяжения, так и для сжатия, однако обычно пользуются более простым методом растяжения. Равновесное напряжение определяют методами релаксации напряжения (ε = const). Типичная кривая релаксации (рис. 24) состоит из двух участков: нелинейного, соответствующего релаксации цепей пространственной сетки, и линейного, соответствующего медленным процессам деструкции цепей и узлов сетки сшитого полимера.

При определении равновесного модуля выбирают такие температуры, при которых время релаксации невелико и процесс деструкции не слишком интенсивен, так как чем меньше наклон линейного участка кривой $\sigma = f(t)$, тем точнее определение равновесного напряжения при экстраполяции.

Методика и приборы для определения равновесных модулей

Образцы исследуемых полимеров (резин) после прогрева в течение 5 *мин* при 70° С подвергают растяжению на 30—50% при этой же температуре в течение 1 *ч*. После этого их охлаждают в растянутом состоянии до комнатной температуры, при которой определяют величину растягивающего усилия, и строят зависимость деформация — напряжение.

Экстраполяцией определяют равновесное напряжение σ_∞. Затем по уравнению $\sigma_{\infty ист} = E_\infty \varepsilon$ рассчитывают E_∞ и по уравнению $E_\infty = 3RT\rho/M_c$ величину M_c.

Для испытания может быть использован любой прибор, позволяющий измерять релаксацию напряжения образцов при растяже-

нии. Наибольшее распространение в настоящее время нашли релаксаторы типа Поляни. При отсутствии релаксаторов можно пользоваться обычными разрывными машинами, снабженными тепловыми камерами.

Определение обменной емкости ионитов

Определение статической обменной емкости катионитов

Реактивы	Приборы
NaOH, 0,1 н. раствор	Конические колбы емкостью 250 *мл*
HCl, 0,1 н. раствор	Бюретки емкостью 50 *мл*
Фенолфталеин, 1% спиртовый раствор	Фильтр Шотта № 1
	Пипетка емкостью 25 *мл*

Ход определения

В колбу помещают навеску катионита в Н-форме в количестве, соответствующем 1 *г* сухого продукта, приливают из бюретки 200 *мл* 0,1 н. раствора NaOH и выдерживают смесь 24 *ч*, периодически взбалтывая. После этого ионит отфильтровывают, отбирают пипеткой 25 *мл* фильтрата и титруют 0,1 н. раствором HCl в присутствии фенолфталеина.

Величину статической обменной емкости $СОЕ_к$ (в *мг-экв/г*) рассчитывают по формуле:

$$СОЕ_к = \frac{\left(200F - \frac{200}{25} VF_1\right) \cdot 0{,}004 \cdot 1000}{40g} = \frac{200F - 8VF_1}{10g}$$

где F — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора NaOH;
V — объем 0,1 н. раствора HCl, израсходованого на титрование, *мл*;
F_1 — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора HCl;
0,004 — титр 0,1 н. раствора NaOH;
40 — молекулярный вес NaOH;
g — навеска катионита, *г*.

Определение статической обменной емкости анионитов

Реактивы	Приборы
HCl, 0,1 н. раствор	Конические колбы емкостью 250 *мл*
NaOH, 0,1 н. раствор	Бюретки емкостью 50 *мл*
Фенолфталеин, 1% спиртовый раствор	Фильтр Шотта № 1
	Пипетка емкостью 25 *мл*

Ход определения

В колбу помещают навеску анионита в ОН-форме в количестве, соответствующем 1 *г* сухого продукта, приливают из бюретки 200 *мл* 0,1 н. раствора HCl и выдерживают смесь 24 *ч* периодически

взбалтывая. После этого ионит отфильтровывают, отбирают пипеткой 25 *мл* фильтрата и титруют 0,1 н. раствором NaOH в присутствии фенолфталеина.

Величину статической обменной емкости анионитов $COE_а$ (в *мг-экв/г*) рассчитывают по формуле:

$$COE_а = \frac{\left(200F - \frac{200}{25}VF_1\right) \cdot 0{,}00365 \cdot 1000}{36{,}5g} = \frac{200F - 8VF_1}{10g}$$

где F — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора HCl;
V — объем 0,1 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование, *мл*;
F_1 — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора NaOH;
0,00365 — титр 0,1 н. раствора HCl;
36,5 — молекулярный вес HCl;
g — навеска анионита, *г*.

Определение обменной емкости амфотерных ионитов (полиамфолитов) динамическим методом

Общую обменную емкость динамическим методом определяют по падению концентрации титрованного 0,1 н. раствора HCl, пропускаемого через определенную навеску ионита.

Реактивы	Приборы
NaOH, 0,1 н. раствор	Стеклянные колонки с пористым дном диаметром 10 *мм* и высотой 200 *мм*
HCl, 0,1 н. раствор	Мерные колбы емкостью 100 *мл*
KOH, 3% раствор	Колбы конические емкостью 250 *мл*
Универсальный индикатор	

Ход определения

Точную навеску смолы (0,4—0,5 *г*) в чистой сухой амфотерной форме помещают в стеклянную колонку диаметром 10 *мм* и высотой 200 *мм*. Через навеску со скоростью 100 *мл/ч* пропускают 250 *мл* 3%-ного раствора KOH для перевода ионита в K-форму. Затем смолу отмывают от адсорбированной щелочи сухим спиртом до нейтральной реакции по универсальному индикатору. После этого амфолит в K-форме обрабатывают с той же скоростью (100 *мл/ч*) 0,1 н. раствором HCl до тех пор, пока концентрации кислоты и Cl-иона в исходном и вытекающем из колонки растворах не уравняются (фильтрат собирают в мерные колбы емкостью 100 *мл*; обычно двух порций бывает достаточно).

По разности концентраций кислоты в исходном и фильтрованном растворах, которые определяют титрованием аликвотной части раствора (15 *мл*) 0,1 н. раствором NaOH с универсальным индикатором, объему пропущенных фильтратов и точной навеске абсо-

лютно сухого ионита рассчитывают полную обменную емкость ионита ПОЕ (в *мг-экв/г*):

$$ПОЕ = \frac{\left(200F - \frac{200}{15} VF_1\right) \cdot 0{,}00365 \cdot 1000}{36{,}5g}$$

где F — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора HCl;
V — объем 0,1 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование, *мл*;
F_1 — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора NaOH;
0,00365 — титр 0,1 н. раствора HCl;
36,5 — молекулярный вес HCl;
g — навеска ионита, *г*.

Для расчета обменной емкости по основным группам полиамфолита $ОЕ_{осн}$ определяют концентрацию Cl-иона в исходном растворе и фильтрате потенциометрическим титрованием 0,1 н. раствором $AgNO_3$ с использованием каломелевого и серебряного электродов.

Реактивы

HNO_3, концентрированная
$AgNO_3$, 0,1 н. раствор

Приборы

pH-метр
Стаканчик для потенциометрического титрования с магнитной мешалкой
Микробюретка емкостью 5 *мл*

Ход определения

Аликвотную долю раствора (5 *мл*) в титровальном стаканчике подкисляют 10 *мл* концентрированной HNO_3, разбавляют дистиллированной водой до 50 *мл* и титруют при механическом перемешивании 0,1 н. раствором $AgNO_3$ из микробюретки порциями по 0,5 *мл*, а вблизи точки эквивалентности — по 0,01 *мл*.

Точку эквивалентности определяют графическим методом по максимальному значению $\Delta E/\Delta V$ на графике зависимости $\Delta E/\Delta V$ от V, где E — э. д. с. анализируемого раствора, *мв*; V — количество раствора, израсходованного на титрование, *мл*. По разности концентраций Cl-иона в исходном и фильтрованном растворах рассчитывают обменную емкость по основным группам $ОЕ_{осн}$ (в *мг-экв/г*):

$$ОЕ_{осн} = \frac{\left(200F - \frac{200}{5} VF_1\right) \cdot 0{,}00365 \cdot 1000}{36{,}5g}$$

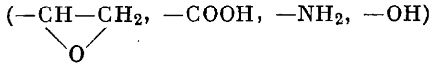
где F — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора HCl;
V — объем 0,1 н. раствора $AgNO_3$, израсходованного на титрование, *мл*;
F_1 — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора $AgNO_3$;
0,00365 — титр 0,1 н. раствора HCl;
36,5 — молекулярный вес HCl;
g — навеска ионита, *г*.

Обменную емкость по кислотным группам определяют по разности:

$$ОЕ_{кисл} = ПОЕ - ОЕ_{осн}$$

Химические методы исследования полимеров и определение состава сополимеров

Определение различных функциональных групп в высокомолекулярных соединениях позволяет охарактеризовать полученные продукты. Так, по содержанию концевых групп



можно рассчитать молекулярный вес (если он не слишком высок) эпоксидных и полиэфирных смол, полиамидов. Определение функциональных групп в сополимерах дает возможность рассчитать состав сополимеров. По изменению содержания функциональных групп в процессе поликонденсации можно изучить кинетику процесса.

Определение карбоксильных групп и кислотного числа

Содержание карбоксильных групп и кислотное число определяют титрованием растворенной навески исследуемого вещества щелочью:

$$RCOOH + NaOH \longrightarrow RCOONa + H_2O$$

В зависимости от применяемого растворителя и растворимости вещества используют спиртовый или водный раствор щелочи. В качестве растворителя можно применять спирт, спирто-бензольную или спирто-эфирную смесь (1 : 1), ацетон, диоксан и др.

Реактивы	Приборы
Растворитель	Микробюретка емкостью 5 *мл*
KOH или NaOH, 0,1 н. спиртовый или водный раствор	Цилиндр мерный емкостью 50 *мл*
Фенолфталеин, 1% спиртовый раствор	Колбы конические емкостью 150 *мл*

Ход определения

В колбу помещают 0,3—1,0 *г* исследуемого вещества, взвешенного с точностью до 0,0002 *г* (величина навески определяется содержанием COOH-групп), добавляют 15—30 *мл* растворителя и после растворения навески титруют из микробюретки 0,1 н. раствором щелочи в присутствии фенолфталеина до появления розовой окраски.

Анализируют две пробы, параллельно проводят контрольный опыт с тем же количеством растворителя. Из полученных результатов принимают среднее значение.

Содержание карбоксильных групп X (в %) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2)\,F \cdot 0{,}0045 \cdot 100}{g}$$

где V_1 — объем 0,1 н. раствора щелочи, израсходованного на титрование рабочей пробы, *мл*;

V_2 — объем 0,1 н. раствора щелочи, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;

F — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора щелочи;

0,0045 — количество СООН-групп, соответствующее 1 *мл* точно 0,1 н. раствора щелочи, *г*;

g — навеска вещества, *г*.

Кислотное число характеризуется количеством КОН (в *мг*), которое необходимо для нейтрализации карбоксильных групп, содержащихся в 1 *г* анализируемого вещества.

Кислотное число (КЧ) рассчитывают по формуле:

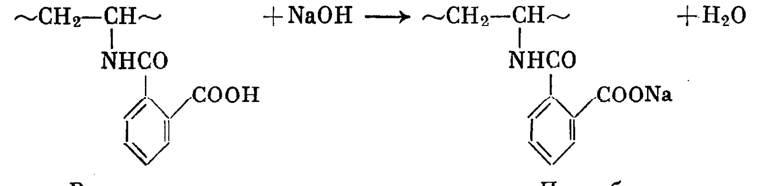
$$\text{КЧ} = \frac{(V_1 - V_2)\,F \cdot 0{,}00561 \cdot 1000}{g}$$

где 0,00561 — титр 0,1 н. раствора КОН, *г/мл*.

Примечание. 1. Для титрования можно применять 0,1 н. раствор NaOH, но в расчетную формулу следует ставить титр раствора КОН той же нормальности.

2. При определении кислотного числа низкомолекулярных веществ титрование проводят, используя обычную бюретку.

Определение карбоксильных групп в поливинилфталаминовой кислоте



Реактивы

$NaOH$, 0,1 н. раствор
HCl, 0,1 н. раствор
Фенолфталеин, 1% спиртовый раствор

Приборы

Колба круглодонная с обратным холодильником емкостью 250 *мл*
Микробюретка емкостью 5 *мл*
Цилиндр мерный емкостью 50 *мл*
Колбы конические емкостью 150 *мл*

Ход определения

Около 0,3 *г* мелкоизмельченной поливинилфталаминовой кислоты, взвешенной с точностью до 0,0002 *г*, помещают в круглодонную колбу емкостью 250 *мл* с обратным холодильником, прибавляют

40—50 *мл* 0,1 н. водного раствора NaOH и нагревают смесь на водяной бане при 80° С в течение 2 *ч*. (Верхний конец холодильника в процессе анализа закрывают пробкой с трубкой, наполненной натронной известью, во избежание поглощения щелочью углекислого газа.) По истечении указанного срока колбы охлаждают до комнатной температуры и титруют избыток щелочи 0,1 н. раствором HCl в присутствии фенолфталеина.

Анализируют две пробы. Параллельно проводят контрольный опыт.

Содержание карбоксильных групп X (в %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2)\,F \cdot 0{,}0045 \cdot 100}{g}$$

где V_1 — объем 0,1 н. раствора HCl, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;

V_2 — объем 0,1 н. раствора HCl, израсходованного на титрование рабочей пробы, *мл*;

F — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора HCl;

0,0045 — количество COOH-групп, соответствующее 1 *мл* точно 0,1 н. раствора щелочи, *г*;

g — навеска поливинилфталаминовой кислоты.

Определение карбоксильных групп в полимерной кислоте

Карбоксильные группы в полимерной кислоте определяют методом потенциометрического титрования 0,015 *М* водного раствора кислоты 0,1 н. раствором NaOH.

Титрование осуществляют с помощью лабораторного pH-метра или потенциометра с использованием стеклянного и каломелевого электродов. Строят кривую титрования, которая представляет собой графическое выражение зависимости э. д. с. раствора E (в *мв*) от количества добавленной щелочи V (в *мг-экв*).

Точку эквивалентности определяют графическим методом по максимальному значению $\Delta E/\Delta V$ при построении зависимости $\Delta E/\Delta V$ от V. Содержание карбоксильных групп рассчитывают по формуле, приведенной выше.

Определение кислотного числа полиамидов

В большинстве случаев полиамиды нерастворимы в обычных органических растворителях. Поэтому титрование приходится проводить в гетерогенной среде. Для количественного протекания реакции анализируемое вещество следует применять в виде мелкодисперсного порошка, хорошо смачиваемого раствором электролита. С этой целью перед анализом полиамид переосаждают из крезола или фенола.

Для определения кислотного числа навеску полиамида обрабатывают раствором щелочи:

$$H_2NRCOOH + NaOH \longrightarrow H_2NRCOONa + H_2O$$

Избыток щелочи затем оттитровывают кислотой.

Способ I

Реактивы	Приборы
Крезол	
Спирт этиловый-ректификат	Колба коническая емкостью 150 *мл*
КОН или NaOH, 0,01 н. раствор	Фильтры Шотта № 2
HCl, 0,01 н. раствор	Чашка Петри
Метиловый оранжевый, 1% раствор	Склянка с пришлифованной пробкой емкостью 25 *мл*
	Ступка фарфоровая
	Колбы конические с пришлифованными пробками из белого стекла емкостью 150 *мл*
	Пробирка с отводом
	Воронка

Ход определения

Сплавленный полиамид измельчают и растворяют в колбе в 4—5-кратном количестве крезола (по весу) при нагревании на водяной бане. В теплый раствор при перемешивании вводят небольшими порциями спирт. Периодически раствор подогревают на водяной бане до кипения спирта (это улучшает в дальнейшем фильтрование полиамида). Для осаждения применяют тройное по отношению к крезолу количество спирта. Затем содержимое колбы в течение 2—3 *ч* охлаждают, полиамид отфильтровывают на фильтре Шотта, промывают на фильтре спиртом до полного удаления крезола и сушат в вакуум-шкафу при 30—40° С. (При неполном удалении крезола полиамид при сушке слипается в роговидные, не растирающиеся в ступке кусочки.) Высушенный продукт растирают в ступке и просеивают через сито. Подготовленный для анализа полиамид хранят в склянке с пришлифованной пробкой.

В коническую колбу помещают 0,2—0,5 *г* полиамида (в зависимости от его молекулярного веса), взвешенного с точностью до 0,0002 *г*, и 10—20 *мл* 0,01 н. раствора щелочи. Через 2 *ч* осадок отфильтровывают через воронку Бюхнера, применяя обеззоленные бумажные фильтры, и фильтрат собирают в пробирку с отводом. Полиамид промывают на фильтре 4—5 раз небольшими порциями дистиллированной воды. Затем фильтрат и промывные воды количественно переносят в колбу (общий объем жидкости 50—60 *мл*), добавляют 2 капли метилового оранжевого и титруют 0,01 н. раствором HCl.

Анализируют две навески. Параллельно проводят контрольный опыт. Оттенок рабочей пробы при титровании доводят до оттенка контрольной пробы.

Кислотное число полиамида (в *мг* КОН/*г*) рассчитывают по формуле:

$$КЧ = \frac{(V_1 - V_2) F \cdot 0{,}000561 \cdot 1000}{g}$$

где V_1 — объем 0,01 н. раствора HCl, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;

V_2 — объем 0,01 н. раствора HCl, израсходованного на титрование рабочей пробы, *мл*;

F — поправочный коэффициент 0,01 н. раствора HCl;

0,000561 — титр 0,01 н. раствора КОН, *г/мл*;

g — навеска полиамида, *г*.

Способ II

Для связывания аминогрупп полиамид перед титрованием обрабатывают формальдегидом.

Реактивы

Фенол, содержащий 10—15% воды
Спирт этиловый-ректификат
Формальдегид, 35% раствор
NaOH, 0,1 н. раствор
Фенолфталеин, 1% спиртовый раствор
NaOH, 0,025 н. раствор
HCl, 0,05 н. раствор

Приборы

Колба коническая емкостью 500 *мл*
Фильтры Шотта № 2
Колба мерная емкостью 200 *мл*
Пипетки емкостью 50 *мл*
Колбы конические с пришлифованными пробками емкостью 250 *мл*

Ход определения

В колбу емкостью 500 *мл* помещают около 3 *г* полиамида, взвешенного с точностью 0,0002 *г*, растворяют при нагревании на водяной бане в 12 *мл* фенола и медленно осаждают, добавляя 4—5 *мл* этилового спирта. Полученную суспензию при перемешивании разбавляют водой до 200—250 *мл*, фильтруют через фильтр Шотта № 2 и промывают горячей водой для освобождения от фенола и спирта. Осадок переносят в мерную колбу, добавляют пипеткой 50 *мл* формалина (для связывания аминогрупп), нейтрализуют 0,1 н. раствором NaOH по фенолфталеину и выдерживают 40—60 *мин*. Затем добавляют из бюретки 20 *мл* 0,025 н. раствора NaOH, перемешивают, выдерживают в течение 15 *мин*, доливают воду до метки и добавляют воду в объеме, равном объему взятого полиамида $\left(\frac{\text{навеска полиамида}}{1{,}14}\right)$. После перемешивания смесь фильтруют через фильтр Шотта № 2 и 50 *мл* фильтрата титруют 0,05 н. раствором HCl в присутствии фенолфталеина.

Анализируют две навески. Параллельно проводят контрольный опыт. Из полученных результатов принимают среднее значение.

Кислотное число полиамида (в *мг* КОН/*г*) вычисляют по формуле:

$$КЧ = \frac{(V_1 - V_2) F \cdot 0{,}0028 \cdot 1000 \cdot 200}{g \cdot 50} = \frac{(V_1 - V_2) F \cdot 11{,}2}{g}$$

где V_1 — объем 0,05 н. раствора HCl, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;

V_2 — объем 0,05 н. раствора HCl, израсходованного на титрование рабочей пробы, *мл*;

F — поправочный коэффициент 0,05 н. раствора HCl;

0,0028 — титр 0,05 н. раствора KOH, *г/мл*;

g — навеска полиамида, *г*.

Определение кислотного числа поливинилацеталей

Ацеталирование поливинилового спирта проводят в присутствии кислых катализаторов. Часть кислоты может оставаться в полимере и вносить погрешность при определении содержания ацетальных групп, поэтому перед анализом следует установить кислотное число ацеталя.

Реактивы	Приборы
Растворитель NaOH или KOH, 0,1 н. раствор в спирте или в спирто-водной смеси Бромфеноловый синий, 0,2% раствор или метиловый оранжевый, 1% раствор	Колбы с пришлифованными холодильниками емкостью 250 *мл*

Примечание. 1. В качестве растворителя, в зависимости от растворимости ацеталя, применяют спирт или спирто-водную смесь, состав которой подбирают опытным путем.

2. Кислотное число определяют с индикатором, который используют при определении содержания ацетальных групп.

Ход определения

Высушенную и измельченную навеску ацеталя (~1 *г*), взвешенную с точностью до 0,0002 *г*, растворяют в 50 *мл* растворителя при нагревании в колбе с обратным холодильником и после охлаждения титруют раствором щелочи в присутствии бромфенолового синего или метилового оранжевого.

Анализируют две пробы. Параллельно проводят контрольный опыт. Из полученных результатов принимают среднее значение. Кислотное число ацеталя рассчитывают по формуле, приведенной на стр. 119.

Определение числа омыления и эфирного числа

Число омыления (ЧО) характеризуется количеством KOH (в *мг*), которое необходимо для связывания свободных кислотных групп и омыления сложных эфиров, содержащихся в 1 *г* анализируемого вещества.

Эфирное число (ЭЧ) характеризуется количеством KOH (в *мг*), которое необходимо для омыления сложных эфиров, содержащихся

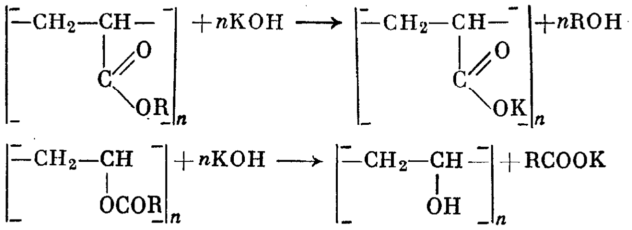
в 1 *г* анализируемого вещества. Эфирное число равно разности между числом омыления и кислотным числом.

При омылении гетероцепных полиэфиров происходит деструкция основной цепи:

$$HO[-OC-R-CO-O-R'-O]_nH + 2nKOH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow nKOOC-R-COOK + nHO-R'-OH$$

При омылении полимеров, содержащих сложноэфирную группу в боковой цепи, образуется соль полимерной кислоты и спирт или полимерный спирт и соль кислоты:



Для омыления применяют избыток щелочи. Непрореагировавшую щелочь затем оттитровывают кислотой.

Определение числа омыления

Реактивы

KOH, 0,5 н. спиртовый раствор
HCl, 0,5 н. раствор
Фенолфталеин, 1% спиртовый раствор

Приборы

Колбы круглодонные с пришлифованными холодильниками емкостью 250 *мл*
Трубки с натронной известью
Пипетка емкостью 25 *мл*

Ход определения

В колбу помещают 0,5—1,0 *г* анализируемого продукта, взвешенного с точностью до 0,0002 *г*, приливают 25 *мл* 0,5 н. раствора щелочи и нагревают с обратным холодильником на водяной бане в течение 3 *ч*. Холодильники закрывают сверху трубками с натронной известью, чтобы предотвратить попадание двуокиси углерода из воздуха. Если исследуемое вещество не растворяется в спирте, его предварительно растворяют в подходящем растворителе, который не реагирует со щелочью. По окончании омыления содержимое колб, не охлаждая, титруют 0,5 н. раствором HCl в присутствии фенолфталеина до исчезновения розовой окраски.

Анализируют две пробы, параллельно в тех же условиях проводят контрольный опыт. Из полученных результатов принимают среднее значение. Число омыления (в *мг* KOH/*г*) рассчитывают по формуле:

$$ЧО = \frac{(V_1 - V_2)\,F \cdot 0{,}028 \cdot 1000}{g}$$

где V_1 — объем 0,5 н. раствора HCl, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;

V_2 — объем 0,5 н. раствора HCl, израсходованного на титрование рабочей пробы, *мл*;

F — поправочный коэффициент 0,5 н. раствора HCl;

0,028 — количество KOH, соответствующее 1 *мл* точно 0,5 н. раствора HCl, *г*;

g — навеска анализируемого вещества, *г*.

Определение содержания гидроксильных групп и гидроксильного числа

Метод ацетилирования

Метод применим для определения первичных, вторичных, многоатомных спиртов и фенолов, но не применим для определения третичных спиртов. Метод основан на способности оксисоединений взаимодействовать с уксусным ангидридом с образованием сложного эфира.

Для ацетилирования применяют смесь уксусного ангидрида и пиридина. Пиридин связывает выделяющуюся уксусную кислоту и устраняет возможность гидролиза образующегося сложного эфира. В процессе анализа протекает реакция:

$$ROH + (CH_3CO)_2O + C_5H_5N \longrightarrow ROOCCH_3 + CH_3COOH \cdot NC_5H_5$$

Соль пиридина устойчива в безводной среде и разлагается при добавлении воды. Выделившуюся уксусную кислоту оттитровывают щелочью.

Реактивы

Ацетилирующая смесь
NaOH, 0,5 н. раствор
Фенолфталеин, 1% спиртовый раствор

Приборы

Колбы круглодонные с пришлифованными холодильниками емкостью 250 *мл*
Трубки с хлористым кальцием
Пипетка емкостью 20 *мл*
Цилиндр мерный емкостью 50 *мл*

Примечание. Ацетилирующую смесь готовят за полчаса до употребления смешением 12 *мл* безводного уксусного ангидрида с 88 *мл* высушенного пиридина. Очистку пиридина и уксусного ангидрида см. в гл. I.

Ход определения

В колбу помещают 0,2—0,5 *г* (в зависимости от содержания гидроксильных групп) измельченного и высушенного гидроксилсодержащего соединения, взвешенного с точностью до 0,0002 *г*, и добавляют пипеткой 20 *мл* ацетилирующей смеси. К колбе присоединяют холодильник, сверху закрытый пробкой с хлоркальциевой трубкой. Колбу нагревают на кипящей водяной бане в течение 1—2 *ч*. После охлаждения в колбу через верх холодильника добавляют 50 *мл* дистиллированной воды (для гидролиза уксусного

ангидрида и соли пиридина) и смесь выдерживают при комнатной температуре 2—3 *ч* или нагревают на водяной бане в течение 10 *мин*. Охлажденную смесь титруют щелочью в присутствии фенолфталеина до появления розового окрашивания.

Анализируют две пробы; одновременно в тех же условиях проводят контрольный опыт. По разности между заданным и непрореагировавшим количеством уксусного ангидрида определяют содержание гидроксилсодержащего соединения. Из полученных результатов принимают среднее значение.

Содержание гидроксильных групп X (в %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2)\,F \cdot 0{,}0085 \cdot 100}{g}$$

где V_1 — объем 0,5 н. раствора $NaOH$, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;

V_2 — объем 0,5 н. раствора $NaOH$, израсходованного на титрование рабочей пробы, *мл*;

F — поправочный коэффициент 0,5 н. раствора $NaOH$;

0,0085 — количество OH-групп, соответствующее 1 *мл* точно 0,5 н. раствора $NaOH$, *г*;

g — навеска, *г*.

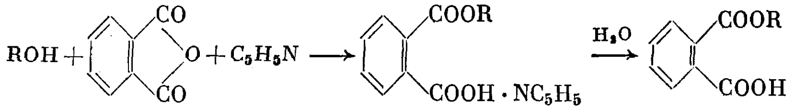
Если известен молекулярный вес моногидроксилсодержащего соединения M, то в приведенной формуле коэффициент 0,0085 заменяют выражением $0{,}5M/1000$ и определяют таким образом содержание гидроксилсодержащего соединения.

Метод фталирования

Метод основан на способности гидроксилсодержащего соединения к образованию кислых фталевых эфиров при взаимодействии с фталевым ангидридом. Для определения третичных спиртов этот метод не применим.

Чтобы предотвратить гидролиз кислых эфиров, этерификацию проводят в среде пиридина, который образует с кислотой соль, легко гидролизующуюся при добавке воды.

В процессе анализа протекают следующие реакции:



Реактивы

Фталирующая смесь

NaOH, 0,5 н. раствор

Фенолфталеин, 1% спиртовый раствор

Приборы

Колбы круглодонные с пришлифованными холодильниками емкостью 250 *мл*

Трубки с хлористым кальцием

Пипетка емкостью 20 *мл*

Цилиндр мерный емкостью 50 *мл*

Примечание. Фталирующая смесь представляет собой свежеприготовленный 15% раствор фталевого ангидрида в высушенном пиридине. Очистку фталевого ангидрида и пиридина см. в гл. I.

Ход определения

В колбу помещают 0,2—0,5 *г* (в зависимости от содержания гидроксильных групп) гидроксилсодержащего соединения, взвешенного с точностью до 0,0002 *г*, и добавляют пипеткой 20 *мл* фталирующей смеси. К колбе присоединяют холодильник, закрытый сверху пробкой с хлоркальциевой трубкой, и нагревают на закрытой плитке при легком кипении 2—3 *ч*. Затем, не охлаждая колбы, через верх холодильника приливают 50 *мл* дистиллированной воды и нагревают смесь до растворения маслянистого слоя. Раствор охлаждают и титруют щелочью в присутствии фенолфталеина.

Анализируют две пробы. Параллельно в тех же условиях проводят контрольный опыт. По разности между введенным и непрореагировавшим количеством фталевого ангидрида определяют содержание гидроксилсодержащего соединения. Из полученных результатов принимают среднее значение.

Содержание гидроксильных групп или гидроксилсодержащего соединения находят по формуле, приведенной на стр. 126.

Определение гидроксильного числа

Ацилирование гидроксильных групп при их определении можно проводить ангидридами различных кислот. Поэтому для единой характеристики содержания гидроксильных групп его принято условно выражать количеством миллиграммов КОН, необходимых для нейтрализации ангидрида, прореагировавшего с гидроксильными группами, которые содержатся в 1 *г* вещества (*мг* КОН/*г*). Эту характеристику называют гидроксильным числом.

Для определения гидроксильного числа полиэфир ацетилируют по методике, описанной на стр. 125. Навеска полиэфира обычно составляет 1—2 *г*. Нагревание проводят при 60° С в течение 2 *ч*.

Гидроксильное число ГЧ (в *мг* КОН/*г*) рассчитывают по формуле:

$$ГЧ = \frac{(V_1 - V_2)\,F \cdot 0{,}028 \cdot 1000}{g}$$

где V_1 — объем 0,5 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;

V_2 — объем 0,5 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование рабочей пробы, *мл*;

F — поправочный коэффициент 0,5 н. раствора NaOH;

0,028 — титр 0,5 н. раствора КОН, *г/мл*;

g — навеска, *г*.

Определение аминного числа

Аминное число (АЧ) характеризуется количеством HCl (в *мг*), необходимым для связывания аминогрупп, которые содержатся

в 1 *г* вещества. Иногда аминное число выражают количеством КОН (в *мг*), эквивалентным количеству HCl (в *мг*).

Для определения аминного числа полиамида его обрабатывают кислотой:

$$HOOC{-}R{-}NH_2 + HCl \longrightarrow HOOC{-}R{-}NH_2 \cdot HCl$$

Избыток кислоты затем оттитровывают щелочью.

Подготовка полиамида для анализа, реактивы, приборы и методика анализа описаны на стр. 121.

Аминное число полиамида (в *мг* КОН/*г*) рассчитывают по формуле, приведенной на стр. 122, аминное число полиамида (в *мг* HCl/*г*) по следующей формуле:

$$АЧ = \frac{(V_1 - V_2)\,F \cdot 0{,}000365 \cdot 1000}{g}$$

где 0,000365 — титр 0,01 н. раствора HCl, *г/мл*.

Определение метоксильных и этоксильных групп

При действии кипящей иодистоводородной кислоты соединения, содержащие спиртовой радикал (простые и сложные эфиры), разлагаются с образованием иодистых алкилов:

$$ROCH_3 + 2HI \longrightarrow CH_3I + RI + H_2O$$

$$RCOOCH_3 + HI \longrightarrow CH_3I + RCOOH$$

Образовавшийся иодистый метил (этил) может быть удален из реакционной смеси и количественно определен двумя методами: объемным и весовым.

Объемное определение по методу Фибока

При взаимодействии иодистого алкила с бромом образуется бромистый алкил и бромиод:

$$CH_3I + Br_2 \longrightarrow CH_3Br + BrI$$

Избытком брома бромиод окисляется в иодноватую кислоту:

$$BrI + 2Br_2 + 3H_2O \longrightarrow HIO_3 + 5HBr$$

Непрореагировавший бром восстанавливают муравьиной кислотой, а выделяющийся после добавления иодистого калия и подкисления иод оттитровывают тиосульфатом натрия:

$$Br_2 + HCOOH \longrightarrow 2HBr + CO_2$$

$$HIO_3 + 5KI + 5H_2SO_4 \longrightarrow 3I_2 + 5KHSO_4 + 3H_2O$$

$$3I_2 + 6Na_2S_2O_3 \longrightarrow 6NaI + 3Na_2S_4O_6$$

Этот метод отличается большой точностью, даже при очень малых количествах вещества, так как одна метоксильная или этоксильная группа выделяет шесть эквивалентов иода.

Реактивы

HI, ρ = 1,7
Фосфор красный
CH_3COONa, 10% раствор в ледяной уксусной кислоте
Бром
$Pb(CH_3COO)_2$, 5% раствор
Муравьиная кислота, 80—100%-ная
Углекислый газ
H_2SO_4, 10% раствор
KI, 10% раствор
Крахмал, 0,5% раствор
Фенол
Метиловый красный, 0,1% раствор в 60%-ном спирте

Приборы

Прибор для определения (рис. 25)
Цилиндры мерные емкостью 5, 10, 15 и 100 *мл*
Газометр или аппарат Киппа
Капельница для брома
Капельница для муравьиной кислоты
Колба коническая с пришлифованной пробкой емкостью 500 *мл*
Баня глицериновая

Примечание. 1. Для анализа применяют иодистоводородную кислоту с концентрацией 55—57% (ρ = 1,7; т. кип. 127° С). С целью очистки от летучих примесей кислоту нагревают 2 *ч* с обратным холодильником в токе углекислого газа или азота, а затем перегоняют из колбы с дефлегматором с небольшим количеством фосфора в токе инертного газа, отбирая фракцию с т. кип. 127° С. Хранят кислоту в темной склянке с пришлифованной пробкой.

2. 50—60 *г* красного фосфора обрабатывают на кипящей водяной бане 200—250 *мл* 15%-ного водного раствора аммиака в течение 30 *мин*. Затем фосфор отфильтровывают на воронке Бюхнера с помощью водоструйного насоса, промывают горячей дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод по метиловому оранжевому. Осадок обезвоживают спиртом-ректификатом, сушат на воздухе и хранят в склянке с пришлифованной пробкой. Для приготовления взвеси красного фосфора в воде в колбу помещают 10 *г* высушенного фосфора и приливают 200 *мл* воды. Перед употреблением воду сливают, заливают новую порцию воды, энергично перемешивают и через 10—15 *мин* нужное количество взвеси вливают в промывной сосуд.

Ход определения

В промывную склянку *2* помещают небольшое количество взвеси красного фосфора в воде для поглощения иода и иодистоводородной кислоты. В поглотительную склянку *3* заливают 12 *мл* раствора CH_3COONa в ледяной уксусной кислоте, прибавляют 15—20 капель брома и смесь хорошо перемешивают. Наклоняя склянки, переливают в поглотительную склянку *4* примерно третью часть жидкости. Поглотительные склянки присоединяют к прибору, предварительно смазав шлиф. В пробирку *5* наливают 3—5 *мл* раствора CH_3COONa и добавляют 5 капель брома.

В реакционную колбу *1* помещают навеску измельченного и высушенного вещества (0,05—0,06 *г*), взвешенного с точностью до 0,0001 *г*, и 1,0—1,5 *мл* расплавленного фенола и нагревают колбу до растворения или набухания навески. (В качестве растворителя можно применять смесь фенола и безводного уксусного ангидрида: на 0,06 *г* вещества необходимо 1 *г* фенола и 30 капель уксусного ангидрида). Затем в охлажденную колбу для обеспечения равномерного кипения вносят около 0,2 *г* сухого красного фосфора и 5 *мл* свежеперегнанной иодистоводородной кислоты и соединяют шлифы.

Поступление углекислого газа из газометра регулируют таким образом, чтобы через промывную склянку с раствором уксуснокислого свинца, помещенную перед прибором, проходило 1—2 пузырька в секунду. Когда ток углекислого газа отрегулирован, трубку, подающую газ в колбу, соединяют с газометром, поглотительные склянки загораживают асбестовым экраном и начинают нагревать колбу на глицериновой бане до легкого кипения смеси. Нагревание ведут в течение 2 *ч*.

Через 2 *ч* снимают поглотительные сосуды *3* и *4*, отставляют баню и приоткрывают пробку промывной склянки *2*, после чего прекращают подачу углекислого газа. Содержимое поглотительных сосудов, многократно обмывая их дистиллированной водой из промывной склянки, количественно переносят в коническую колбу с пришлифованной пробкой емкостью 500 *мл* (перед сливом раствора из поглотительных сосудов в колбу вносят 1,5 *г* CH_3COONa и растворяют его в небольшом количестве воды). Общий объем жидкости в колбе должен быть около 100—150 *мл*.

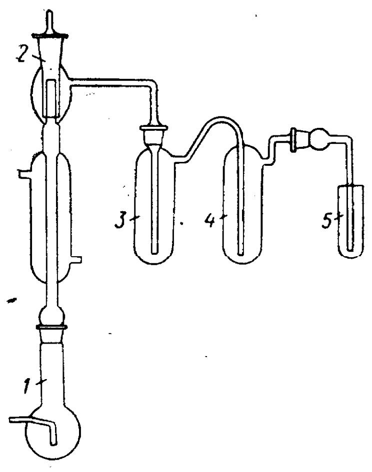


Рис. 25. Прибор Фибока:

1 — реакционная колба; *2* — промывная склянка; *3* и *4* — поглотительные сосуды; *5* — пробирка.

Затем в колбу приливают 5—10 капель муравьиной кислоты и смесь встряхивают, приоткрыв пробку колбы, так как при этом выделяется углекислый газ. При правильном проведении анализа желтая окраска брома исчезает уже через несколько секунд. В противном случае приливают еще несколько капель муравьиной кислоты. Если повторные добавления муравьиной кислоты не приводят к исчезновению желтой окраски, то это указывает на неправильное проведение анализа (слишком быстрое пропускание углекислого газа).

При добавлении к обесцвеченному раствору 1—2 капель раствора метилового красного розовое окрашивание не должно исчезать (если окрашивание исчезает — добавляют еще несколько капель муравьиной кислоты и повторно проверяют с индикатором). К свободному от брома раствору приливают 15 *мл* раствора KI и 10 *мл* раствора H_2SO_4, содержимое колбы перемешивают и через 5—10 *мин* выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия, применяя в конце титрования крахмал.

Анализируют две пробы. В аналогичных условиях проводят контрольный опыт.

Содержание алкоксигрупп X (в %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_2 - V_1)\,FK \cdot 100}{g}$$

где V_1 — объем 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;
V_2 — объем 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованного на титрование рабочей пробы, *мл*;
F — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$;
K — количество алкоксигрупп, соответствующее 1 *мл* точно 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, *г*; для группы OCH_3 $K = 0{,}000517$ *г*; для группы OC_2H_5 $K = 0{,}000751$ *г*;
g — навеска анализируемого вещества, *г*.

Весовое определение по методу Цейзеля—Прегля

Весовой метод не пригоден для анализа веществ, содержащих серу и отщепляющих сероводород при нагревании с иодистоводородной кислотой, а также для анализа веществ, содержащих азот.

Метод основан на способности иодистого алкила при взаимодействии с раствором азотнокислого серебра давать двойную соль серебра. Эта соль при разбавлении водой и нагревании распадается с образованием иодистого серебра, по количеству которого рассчитывают содержание алкоксильных групп:

$$CH_3I + 2AgNO_3 + H_2O \longrightarrow AgI \cdot AgNO_3 + CH_3OH + HNO_3$$

$$AgI \cdot AgNO_3 \longrightarrow AgI + AgNO_3$$

Реактивы

HI
Красный фосфор
Углекислый газ
$Pb(OOCCH_3)_2$, 5% раствор
H_2SO_4, $\rho = 1{,}84$
$AgNO_3$, 1% раствор
HNO_3, 10% раствор
Спирт этиловый

Приборы

Прибор для определения (см. рис. 26)
Цилиндры мерные емкостью 25 *мл*
Воронка
Фильтр Шотта

Примечание. 1. Очистку иодистоводородной кислоты и красного фосфора, а также рекомендации по подготовке прибора и растворению исследуемого вещества см. на стр. 129.

2. Раствор азотнокислого серебра готовят растворением 12 *г* $AgNO_3$ в 10 *мл* дистиллированной воды и 90 *мл* спирта-ректификата.

Ход определения

В промывную склянку *5* вносят (при опрокидывании) 0,5 *г* красного фосфора и добавляют дистиллированную воду в количестве, достаточном для погружения кончика трубки, подающей газ. В промывной склянке иодистый алкил очищается от иода и иодистоводородной кислоты. В поглотительные колбы *6* и *7* наливают свежеприготовленный и профильтрованный раствор азотнокислого серебра, заполнив их примерно на одну треть. В реакционную колбу *1* помещают навеску измельченного и высушенного вещества (0,17—0,25 *г*), взвешенного с точностью до 0,0002 *г*, 10—25 *мл*

иодистоводородной кислоты так, чтобы кончик трубки, подающей углекислый газ, был погружен в жидкость, и небольшое количество (на кончике пинцета) красного фосфора. После этого колбу быстро соединяют с промывным прибором и приемниками.

Через боковую трубку в реакционную колбу из газометра через склянку с раствором $Pb(CH_3COO)_2$ пропускают углекислый газ со скоростью 1—2 пузырька в секунду. Реакционную колбу осторожно нагревают на глицериновой бане до легкого кипения содержимого. По мере выделения и поглощения иодистого алкила раствором $AgNO_3$ раствор, благодаря образованию двойной соли, мутнеет, а затем в приемниках выпадает белый осадок. Нагревание продолжают до тех пор, пока слой жидкости в приемниках над осевшим осадком не станет прозрачным, после чего продолжают нагревание еще полчаса. Все определение занимает 2—3 *ч*.

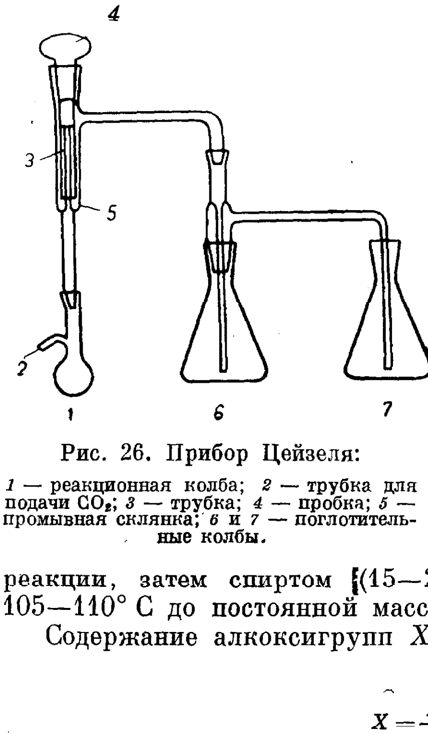


Рис. 26. Прибор Цейзеля:

1 — реакционная колба; *2* — трубка для подачи CO_2; *3* — трубка; *4* — пробка; *5* — промывная склянка; *6* и *7* — поглотительные колбы.

Раствор и осадок из приемников количественно переносят в стакан, разбавляют водой до 500 *мл* и выпаривают на кипящей водяной бане на четверть объема для разложения двойной соли. При этом выделяется иодистое серебро, которое после добавления 3—5 *мл* 10%-ной HNO_3 и кипячения осаждается на дно стакана. Иодистое серебро отфильтровывают через фильтр Шотта или фильтр Гуча с асбестовым слоем, промытый 10%-ной HNO_3, дистиллированной водой, а затем спиртом и высушенный до постоянной массы при 105—110° С, промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции, затем спиртом (15—20 *мл*) и сушат в термостате при 105—110° С до постоянной массы.

Содержание алкоксигрупп X (в %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{AK \cdot 100}{g}$$

где A — количество образовавшегося AgI, *г*;

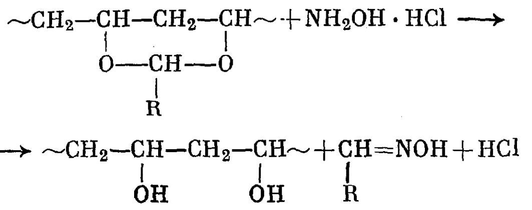
K — количество алкоксигрупп, эквивалентное 1 *г* AgI, *г*; для группы OCH_3 $K = 0{,}1325$ *г*; для группы OC_2H_5 $K = 0{,}1925$ *г*;

g — навеска анализируемого вещества, *г*.

Определение ацетальных групп

Гидроксиламиновый метод

Метод основан на взаимодействии солянокислого гидроксиламина с ацеталями по реакции:



Выделяющийся HCl оттитровывают щелочью. По количеству расходуемой щелочи рассчитывают содержание ацетальных групп или винилацетальных звеньев.

Реактивы

$NH_2OH \cdot HCl$, 1 н. (спиртовый или водный) раствор
Спирт этиловый-ректификат
NaOH, 0,5 н. раствор
Бромфеноловый синий, 0,2% спиртовый раствор (или метиловый оранжевый, 1% спиртовый раствор)

Приборы

Колбы круглодонные с пришлифованными холодильниками емкостью 250 *мл*
Пипетка емкостью 25 *мл*
Цилиндры мерные емкостью 50 и 100 *мл*

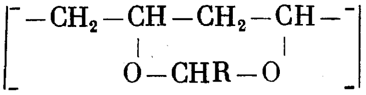
Ход определения

1,5—2,0 *г* измельченного и высушенного поливинилацеталя, взвешенного с точностью до 0,0002 *г*, помещают в колбу, приливают 50 *мл* спирта и нагревают на водяной бане с обратным холодильником до растворения или сильного набухания навески. Если анализируемый ацеталь не растворяется в спирте, то в качестве растворителя применяют спирто-водную смесь. Оптимальное соотношение спирта и воды в смеси подбирают опытным путем. Затем добавляют 25 *мл* раствора солянокислого гидроксиламина и смесь нагревают с обратным холодильником при легком кипении 1—1,5 *ч*. Для растворения осадка поливинилового спирта через верх холодильника в колбу приливают около 100 *мл* воды, содержимое колбы перемешивают и снова нагревают до растворения поливинилового спирта (10—15 *мин*). Раствор охлаждают и титруют щелочью в присутствии 4—5 капель бромфенолового синего до перехода желтой окраски в серую.

Анализируют две навески. В тех же условиях проводят контрольный опыт. Из полученных результатов принимают среднее значение. Предварительно определяют кислотное число поливинилацеталя (см. стр. 123) и вносят соответствующую поправку.

Содержание ацетальных групп [—O—CHR—O—] *X* (в %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_2 - V_1 - V_3) FK \cdot 100}{g}$$

Содержание винилацетальных групп 

X' (в %) вычисляют по формуле:

$$X' = \frac{(V_2 - V_1 - V_3)\,FK' \cdot 100}{g}$$

где V_1 — объем 0,5 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;

V_2 — объем 0,5 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование рабочей пробы, *мл*;

V_3 — поправка на кислотность ацеталя; $V_3 = g \cdot$ КЧ/28;

F — поправочный коэффициент 0,5 н. раствора NaOH;

g — навеска ацеталя, *г*;

K и K' — количество ацетальных и винилацетальных групп, соответствующее 1 *мл* точно 0,5 н. раствора NaOH, *г*.

$$K = \frac{0{,}5M}{1000} \qquad K' = \frac{0{,}5M'}{1000}$$

здесь M и M' — молекулярный вес ацетальной и винилацетальной групп.

Ниже приведены значения K и K' для некоторых ацеталей:

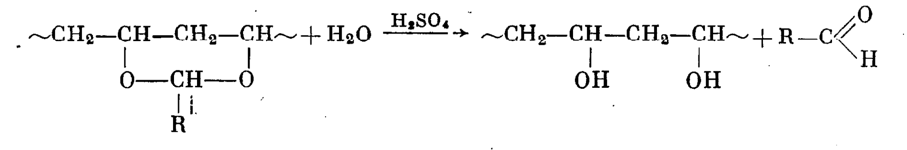
	K	K'
Поливинилформаль	0,023	0,050
Поливинилэтилаль	0,030	0,057
Поливинилбутираль	0,044	0,071
Поливинилциклогексаль	0,057	0,084
Поливинилбензаль	0,061	0,088

Примечание. Количественное определение винилкетальных звеньев проводят по описанному выше методу. Содержание винилкетальных звеньев X (в вес. %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_2 - V_1)\,F \cdot 0{,}084 \cdot 100}{g}$$

Метод омыления

Метод основан на гидролизе поливинилацеталя и определении количества выделившегося при этом альдегида:



При взаимодействии с солянокислым гидроксиламином альдегид выделяет хлористый водород, который оттитровывают щелочью:

$$R-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} + NH_2OH \cdot HCl \longrightarrow R-CH{=}NOH + HCl$$

Реактивы

H_2SO_4 или H_3PO_4, 20% раствор
$NH_2OH \cdot HCl$, 1 н. раствор
Бромфеноловый синий, 0,2% в 20%-ном спирте (или метиловый оранжевый, 1% спиртовый раствор)
NaOH, 0,1 н. раствор

Приборы

Прибор для определения (см. рис. 27)
Цилиндр мерный емкостью 250 *мл*
Пипетка емкостью 10 или 15 *мл*
Колбы конические с пришлифованными пробками емкостью 500 *мл*

Ход определения

В колбу *3* емкостью 500—750 *мл* вносят 1—1,5 *г* измельченного и высушенного поливинилацеталя, взвешенного с точностью до 0,0002 *г*, и приливают 100 *мл* H_2SO_4 или H_3PO_4. Колбу закрывают пробкой и зажимом *2* перекрывают шланг, соединяющий парообразователь с трубкой, по которой в колбу подается пар. Нижний конец холодильника *5* погружают в налитую в приемник *6* дистиллированную воду (50 *мл*). Колбу *3* нагревают на кипящей водяной бане до растворения или сильного набухания навески. Затем открывают зажим *2*, подают в колбу пар и отгоняют при постоянном объеме выделившийся альдегид (колбу подогревают горелкой через асбестовую сетку).

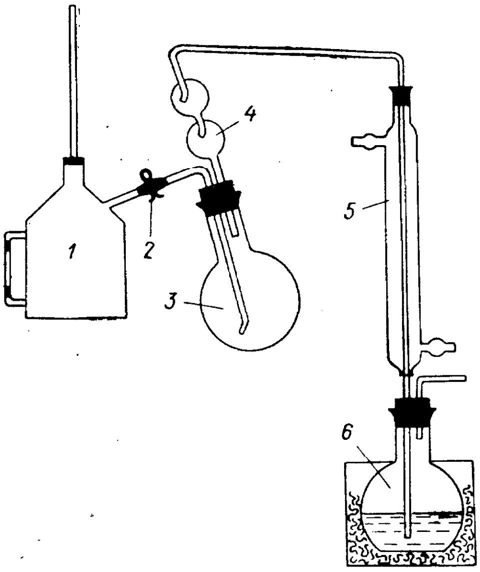


Рис. 27. Прибор для определения ацетальных групп:

1 — парообразователь; *2* — зажим; *3* — реакционная колба; *4* — брызгоулавливатель; *5* — холодильник; *6* — приемник.

Собирают около 1 *л* дистиллята, объем которого по окончании отгонки измеряют. Отбирают две пробы дистиллята по 200 *мл* и проверяют на кислотность по бромфеноловому синему (или метиловому оранжевому). Если дистиллят нейтрален, добавляют в каждую пробу по 10—15 *мл* раствора $NH_2OH \cdot HCl$ и через 50—60 *мин* титруют 0,1 н. раствором NaOH, добавив 4—5 капель бромфенолового синего, до появления серой окраски (или 8—10 капель метилового

оранжевого — до оранжевой окраски). Если дистиллят имеет кислую реакцию, его нейтрализуют 0,1 н. раствором NaOH и лишь после этого приливают раствор $NH_2OH \cdot HCl$. Оттенок проб сравнивают с оттенком контрольной пробы.

Содержание винилацетальных групп X (в %) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(V_2 - V_1) FKV_3 \cdot 100}{g \cdot 200}$$

где V_1 — объем 0,1 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование рабочей пробы, *мл*;

V_2 — объем 0,1 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;

V_3 — объем дистиллята, *мл*;

F — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора NaOH;

g — навеска ацеталя, *г*;

K — количество винилацетальных групп, соответствующее 1 *мл* точно 0,1 н. раствора NaOH, *г*.

$$K = \frac{0{,}1M}{1000}$$

здесь M — молекулярный вес винилацетального звена.

Ниже приведены значения K для некоторых поливинилацеталей:

Поливинилформаль	0,0100
Поливинилэтилаль	0,0114
Поливинилбутираль	0,0142
Поливинилбензаль	0,0176

Определение ацетатных групп

Содержание ацетатных групп в ацетате целлюлозы определяют омылением эфира избытком щелочи, который затем оттитровывают кислотой:

$$C_6H_7O_2(OOCCH_3)_x(OH)_{3-x} + xNaOH \longrightarrow C_6H_7O_2(OH)_3 + xCH_3COONa$$

По количеству прореагировавшей щелочи рассчитывают содержание ацетатных групп.

Реактивы	Приборы
Этиловый спирт, 75% раствор	Колбы круглодонные с пришлифованными холодильниками емкостью 250 *мл*
NaOH, 0,5 н. раствор	Трубки с натронной известью
HCl, 0,5 н. раствор	Пипетка емкостью 25 *мл*
Фенолфталеин, 1% спиртовый раствор	

Ход определения

В колбу помещают 0,4—0,5 *г* измельченного и высушенного ацетата целлюлозы, взвешенного с точностью до 0,0002 *г*, и приливают 25 *мл* этилового спирта. Для лучшего набухания навески

колбу нагревают с обратным холодильником на водяной бане при 50—60° С в течение 30 *мин.* Затем добавляют 25 *мл* NaOH, холодильник закрывают сверху пробкой, к которой присоединена трубка с натронной известью (для предотвращения поглощения щелочью CO_2 из воздуха) и нагревают колбу при 50—60° С еще 1 *ч.* После охлаждения и выдержки в течение 2 *ч* при комнатной температуре избыток щелочи титруют раствором HCl в присутствии фенолфталеина до исчезновения розовой окраски.

Анализируют две пробы. Одновременно в тех же условиях проводят контрольный опыт. Из полученных результатов принимают среднее значение.

Содержание ацетатных групп X (в %) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2)\,F \cdot 0{,}0295 \cdot 100}{g}$$

где V_1 — объем 0,5 н. раствора HCl, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;

V_2 — объем 0,5 н. раствора HCl, израсходованного на титрование рабочей пробы, *мл*;

F — поправочный коэффициент 0,5 н. раствора HCl;

0,0295 — количество ацетатных групп, соответствующее 1 *мл* точно 0,5 н. раствора HCl, *г*;

g — навеска ацетата целлюлозы, *г*.

Определение эпоксидных групп

Содержание эпоксидных групп определяют по методикам, приведенным для количественного определения эпихлоргидрина (см. стр. 54). Навеска анализируемой смолы 0,4—0,6 *г*.

Содержание эпоксидных групп в смоле X (в %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2)\,F \cdot 0{,}0043 \cdot 100}{g}$$

где V_1 — объем 0,1 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;

V_2 — объем 0,1 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование рабочей пробы, *мл*;

F — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора NaOH;

0,0043 — количество эпоксидных групп, соответствующее 1 *мл* точно 0,1 н. раствора NaOH, *г*;

g — навеска смолы, *г*.

Примечание. 1. Перед анализом следует определить кислотность или основность анализируемой смолы (титрованием 0,1 н. раствором щелочи или кислоты) и внести при расчете соответствующую поправку.

2. Колбы с пробами следует нагревать лишь после полного растворения пробы, так как в противном случае раствор темнеет и результаты получаются заниженными из-за взаимодействия α-эпоксидных групп с иридином.

Определение винилацетатных звеньев

Метод основан на омылении винилацетатных звеньев по реакции

$$\sim CH_2{-}\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{CH}}\sim + NaOH \longrightarrow \sim CH_2{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}\sim + CH_3COONa$$

В зависимости от состава сополимеров определение винилацетатных звеньев проводят различными способами.

Способ I. В том случае, когда продукты омыления других компонентов в сополимере не мешают определению, избыток щелочи оттитровывают кислотой и по разности между взятой на омыление и непрореагировавшей щелочью определяют содержание винилацетатных звеньев. Этот способ применим для анализа сополимеров винилацетата с виниловым спиртом.

Реактивы	Приборы
HCl, 0,5 н. раствор	Колбы круглодонные с пришлифованными холодильниками емкостью 250 *мл*
NaOH, 0,5 н. раствор	Трубки с натронной известью
Фенолфталеин, 1% спиртовый раствор	

Ход определения

В круглодонную колбу помещают 0,3—0,8 *г* (в зависимости от содержания вилилацетата) измельченного и высушенного сополимера, взвешенного с точностью до 0,0002 *г*, и приливают из бюретки 50 *мл* раствора NaOH. К колбе присоединяют холодильник, верхний конец которого закрывают пробкой с трубкой, содержащей натронную известь (чтобы устранить поглощение углекислого газа из воздуха), и нагревают на кипящей водяной или песчаной бане в течение 5—6 *ч*. После охлаждения содержимое колбы титруют в присутствии фенолфталеина кислотой до исчезновения розовой окраски.

Анализируют две пробы. Одновременно в тех же условиях проводят контрольный опыт. Из полученных результатов принимают среднее значение.

Содержание винилацетата в сополимере X (в %) находят по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2)\,F \cdot 0{,}043 \cdot 100}{g}$$

где V_1 — объем 0,5 н. раствора HCl, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;

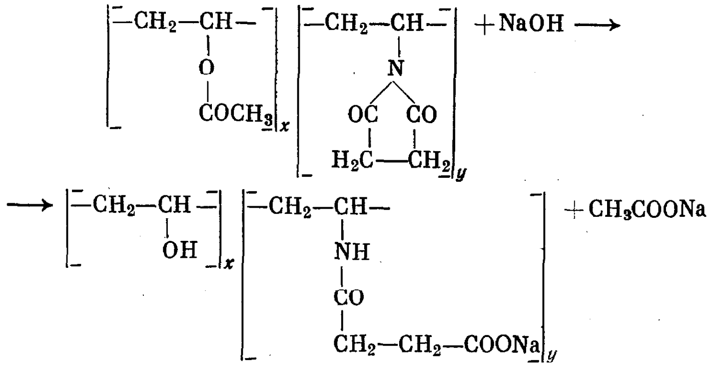
V_2 — объем 0,5 н. раствора HCl, израсходованного на титрование рабочей пробы, *мл*;

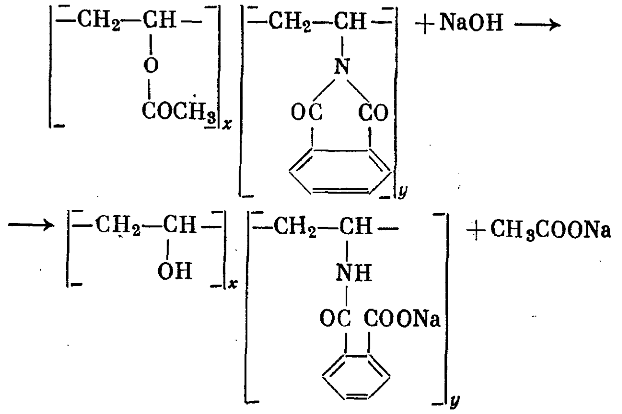
F — поправочный коэффициент 0,5 н. раствора HCl;

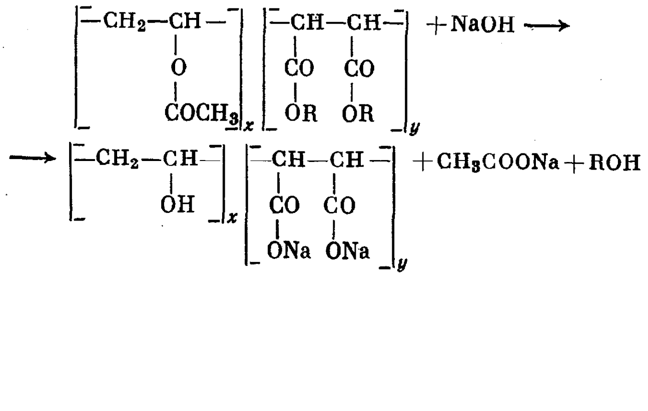
0,043 — количество винилацетата, соответствующее 1 *мл* точно 0,5 н. раствора HCl, *г*;

g — навеска сополимера, *г*.

Способ II. Если под действием щелочи омыляется не только винилацетат, но и другой компонент сополимера и по расходу щелочи определить содержание винилацетата нельзя, из продуктов омыления отгоняют уксусную кислоту и содержание винилацетата рассчитывают по количеству отогнанной уксусной кислоты. Так, при омылении сополимера винилацетата с винилсукцинимидом, винилфталимидом, моноэфиром или диэфиром малеиновой кислоты омыляются оба компонента сополимера:







Для выделения уксусной кислоты добавляют серную или фосфорную кислоту:

$$2CH_3COONa + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2CH_3COOH$$

Отогнанную из реакционной колбы с водяным паром уксусную кислоту оттитровывают щелочью.

Омыление сополимеров можно проводить при нагревании и при комнатной температуре.

Омыление при нагревании

Реактивы

$NaOH$, 0,1 н. и 0,5 н. растворы
H_2SO_4 или H_3PO_4, концентрированная
Фенолфталеин, 1% спиртовый раствор
Метиловый оранжевый, 1% раствор

Приборы

Колбы круглодонные с пришлифованными холодильниками емкостью 500 *мл*
Трубки с натронной известью
Воронка
Прибор для отгонки уксусной кислоты (рис. 28)
Цилиндры мерные емкостью 25, 100 и 1000 *мл*
Колбы конические емкостью 500 и 1000 *мл*

Ход определения

В круглодонную колбу помещают 0,5—0,8 *г* измельченного и высушенного сополимера, взвешенного с точностью до 0,0002 *г*, и приливают из бюретки 50 *мл* 0,5 н. раствора $NaOH$. К колбе присоединяют холодильник, верхний конец которого закрывают пробкой с трубкой, содержащей натронную известь, и нагревают на кипящей водяной бане в течение 5—6 *ч*. После охлаждения к реакционной смеси постепенно, при перемешивании добавляют 10—15 *мл* концентрированной H_2SO_4 или H_3PO_4. Затем колбу присоединяют к прибору для отгонки уксусной кислоты и отгоняют последнюю с водяным паром. Отгонку ведут при постоянном объеме в реакционной колбе до нейтральной реакции дистиллята (по метиловому оранжевому) и отгоняют 600—800 *мл*.

Для устранения возможности увлечения паром капель серной или фосфорной кислоты перед холодильником ставят ловушку. Объем отогнанного дистиллята измеряют, отбирают две пробы по 100 *мл* и определяют содержание в них уксусной кислоты, титруя 0,1 н. раствором $NaOH$ в присутствии 4—5 капель фенолфталеина до появления розовой окраски.

Анализируют две навески. Одновременно в тех же условиях проводят контрольный опыт. Из полученных результатов принимают среднее значение.

Содержание винилацетатных звеньев X (в %) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2)\,F \cdot 0{,}0086 \cdot W \cdot 100}{g \cdot 100} = \frac{(V_1 - V_2)\,FW \cdot 0{,}0086}{g}$$

где V_1 — объем 0,1 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование рабочей пробы, *мл*;

V_2 — объем 0,1 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;

F — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора NaOH;

W — объем дистиллята, *мл*;

0,0086 — количество винилацетата, соответствующее 1 *мл* точно 0,1 н. раствора NaOH, *г*;

g — навеска сополимера, *г*.

Омыление при комнатной температуре

Реактивы

Растворитель (определяется растворимостью сополимера)
NaOH, 0.5 н. раствор
H_3PO_4, концентрированная
Фенолфталеин, 1% спиртовый раствор
Метиловый оранжевый, 1% раствор

Приборы

Колбы круглодонные с пришлифованными пробками емкостью 500 *мл*
Цилиндры мерные емкостью 25, 100 и 1000 *мл*
Воронка
Прибор для отгонки уксусной кислоты (рис. 28)
Колбы конические емкостью 500 и 1000 *мл*

Ход определения

В круглодонную колбу помещают 0,5—0,8 *г* измельченного и высушенного сополимера, взвешенного с точностью до 0,0002 *г*, растворяют в 25—50 *мл* растворителя (если необходимо, при нагревании), приливают 50 *мл* 0,5 н. раствора NaOH и, закрыв колбу пробкой, выдерживают при комнатной температуре в течение 48 *ч*. После этого в колбу добавляют 15 *мл* H_3PO_4, присоединяют ее к прибору для отгонки уксусной кислоты, дальнейшее определение и расчет проводят по методике, описанной на стр. 140.

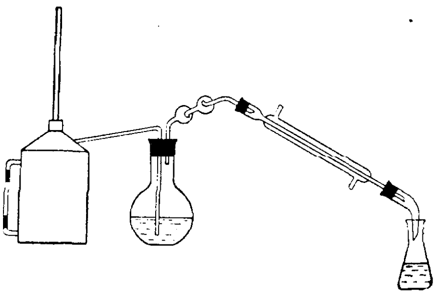


Рис. 28. Прибор для отгонки уксусной кислоты.

Определение звеньев моноэфиров малеиновой кислоты

Содержание моноэфира малеиновой кислоты в сополимерах определяют титрованием навески, растворенной в подходящем растворителе, щелочью в присутствии фенолфталеина:

Сополимер винилацетата с моноэфиром растворяют в 20—30 *мл* ацетона или спирта, сополимер стирола с моноэфиром — в 40—50 *мл* диоксана.

Реактивы

$NaOH$, 0,1 н. раствор
Растворитель (ацетон, спирт или диоксан)
Фенолфталеин, 1% спиртовый раствор

Приборы

Колбы конические емкостью 150 *мл*
Цилиндры мерные емкостью 10 и 50 *мл*

Ход определения

0,3—0,8 *г* сополимера (в зависимости от содержания моноэфира), взвешенного с точностью до 0,0002 *г*, растворяют в 20—50 *мл* растворителя, добавляют при перемешивании 4—5 *мл* дистиллированной воды и 4—5 капель фенолфталеина и титруют 0,1 н. раствором $NaOH$ до появления розовой окраски.

Анализируют две навески, одновременно проводят контрольный опыт. Из полученных результатов принимают среднее значение.

Содержание моноэфира X (в %) вычисляют по формуле:

$$X=\frac{(V_1-V_2)\,FM\cdot 0{,}0001\cdot 100}{g}=\frac{(V_1-V_2)\,FM\cdot 0{,}01}{g}$$

где V_1 — объем 0,1 н. раствора $NaOH$, израсходованного на титрование рабочей пробы, *мл*;
V_2 — объем 0,1 н. раствора $NaOH$, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;
F — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора $NaOH$;
M — молекулярный вес моноэфира;
g — навеска моноэфира, *г*.

Примечание. Содержание моноэфира X (в %) можно рассчитать также по кислотному числу:

$$X=\frac{\text{КЧ}_{\text{найд}}}{\text{КЧ}_{\text{теор}}}\cdot 100$$

Определение звеньев диэфиров малеиновой кислоты

Содержание звеньев диэфиров в сополимерах с винилацетатом рассчитывают по содержанию метоксильных или этоксильных групп, определенных по методу Фибока или Цейзеля (см. стр. 128).

Содержание звеньев диэфиров в сополимерах со стиролом находят омылением их щелочью:

Избыток щелочи оттитровывают затем кислотой.

Реактивы	Приборы
Диоксан	Колбы с пришлифованными холодильниками емкостью 500 *мл*
NaOH, 0,5 н. раствор	Трубки с натронной известью
HCl, 0,1 н. раствор	Цилиндр мерный емкостью 50 *мл*
Фенолфталеин, 1% спиртовый раствор	

Ход определения

0,3—0,8 *г* сополимера (в зависимости от содержания диэфира), взвешенного с точностью до 0,0002 *г*, растворяют в колбе в 50—60 *мл* диоксана и приливают из бюретки 50 *мл* 0,5 н. раствора NaOH. К колбе присоединяют холодильник, который сверху закрывают пробкой с трубкой, содержащей натронную известь (чтобы предотвратить поглощение щелочью углекислого газа из воздуха). Содержимое колбы нагревают на водяной бане при 80—90° С в течение 4—5 *ч*. После охлаждения избыток щелочи оттитровывают 0,1 н. раствором HCl в присутствии фенолфталеина до исчезновения розовой окраски.

Анализируют две навески. Одновременно в тех же условиях проводят контрольный опыт. Из полученных результатов принимают среднее значение.

Содержание диэфира X (в %) в сополимере рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2)\,FM \cdot 0{,}1}{g \cdot 2000} \cdot 100 = \frac{(V_1 - V_2)\,FM}{g \cdot 200}$$

где V_1 — объем 0,1 н. раствора HCl, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;

V_2 — объем 0,1 н. раствора HCl, израсходованного на титрование рабочей пробы, *мл*;

F — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора HCl;

M — молекулярный вес диэфира;

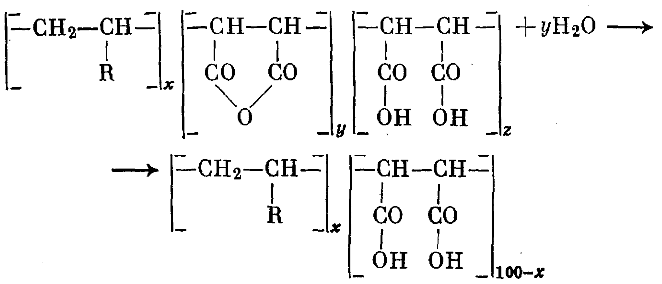
g — навеса сополимера, *г*.

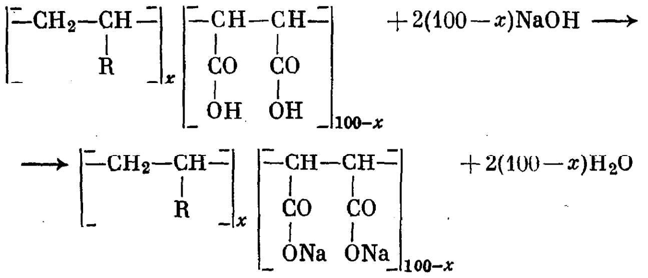
Определение звеньев малеинового ангидрида

Сополимеры с малеиновым ангидридом наряду со звеньями малеинового ангидрида могут содержать некоторое количество звеньев малеиновой кислоты как за счет примесей малеиновой кислоты в ангидриде, так и в результате последующей частичной гидратации малеинового ангидрида. Поэтому при анализе сополимеров с малеиновым ангидридом определяют общее количество карбоксильных групп (малеиновой кислоты и гидратированного малеинового ангидрида) и количество ангидридных групп.

Определение общего содержания карбоксильных групп

Метод основан на реакции гидратации малеинового ангидрида и последующей нейтрализации общего количества карбоксильных групп.





Реактивы

Пиридин, сухой перегнанный
$NaOH$, 0,1 н. раствор
Фенолфталеин, 1% спиртовый раствор

Приборы

Колбы круглодонные с пришлифованными холодильниками емкостью 250 *мл*
Цилиндры мерные емкостью 50 *мл*

Ход определения

0,5—1 *г* измельченного и высушенного сополимера, взвешенного с точностью до 0,0002 *г*, помещают в колбу, добавляют 50 *мл* свежепрокипяченной дистиллированной воды и нагревают с обратным холодильником на кипящей водяной бане в течение 2 *ч*. После охлаждения в колбу добавляют 50 *мл* пиридина, смесь взбалтывают до полного растворения полимера и титруют 0,1 н. раствором $NaOH$ в присутствии фенолфталеина до появления розовой окраски.

Анализируют две пробы, одновременно в тех же условиях проводят контрольный опыт. Из полученных результатов принимают среднее значение.

Общее содержание карбоксильных групп X (в %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_2 - V_1)\, F \cdot 0{,}0045 \cdot 100}{g} = \frac{(V_2 - V_1)\, F \cdot 0{,}45}{g}$$

где V_1 — объем 0,1 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование контрольной пробы, *мл*;

V_2 — объем 0,1 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование рабочей пробы, *мл*;

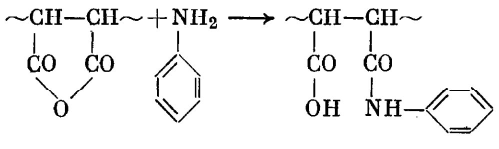
F — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора NaOH;

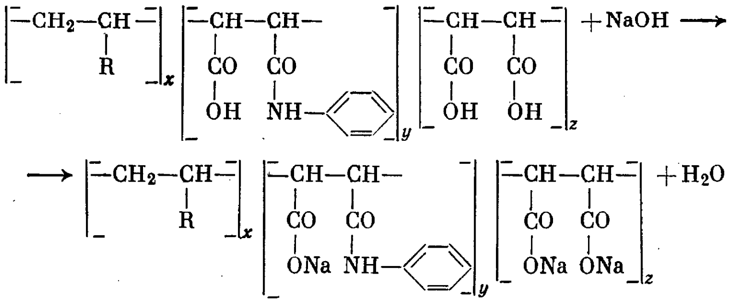
0,0045 — количество карбоксильных групп, соответствующее 1 *мл* точно 0,1 н. раствора NaOH, *г*;

g — навеска сополимера, *г*.

Определение ангидридных групп

Метод основан на способности ангидрида взаимодействовать с анилином с образованием моноанилида малеиновой кислоты и последующем титровании карбоксильных групп моноанилида и малеиновой кислоты:





Реактивы

Растворитель
Анилин, сухой, свежеперегнанный
Этиловый спирт-ректификат
NaOH, 0,1 н. раствор
Фенолфталеин, 1% раствор

Приборы

Колбы конические с пришлифованными пробками емкостью 250 *мл*
Цилиндры мерные емкостью 25 и 100 *мл*

Примечание. При анализе сополимеров малеинового ангидрида с винилацетатом в качестве растворителя используют ацетон, а при анализе сополимеров малеинового ангидрида со стиролом — бензол.

Ход определения

0,5—1 *г* измельченного и высушенного сополимера, взвешенного с точностью до 0,0002 *г*, растворяют в колбе в 20—25 *мл* растворителя и добавляют 25 *мл* анилина. Смесь периодически перемешивают и, после растворения сополимера и выдержки при комнатной температуре не менее 2 *ч*, в колбу добавляют 100 *мл* спирто-водной смеси

(1 : 1). Содержимое колбы титруют 0,1 н. раствором NaOH в присутствии фенолфталеина до появления розового окрашивания.

Анализируют две пробы. Одновременно в тех же условиях проводят контрольный опыт. Из полученных результатов принимают среднее значение.

Содержание карбоксильных групп X (в %) вычисляют по формуле, приведенной на стр. 119.

Расчет содержания малеиновой кислоты и ангидрида

При отсутствии в сополимере звеньев малеиновой кислоты содержание карбоксильных групп по второму методу должно быть равно половине общего количества карбоксильных групп. Если оно больше, очевидно, в сополимере присутствует малеиновая кислота.

Обозначим общее содержание карбоксильных групп через A, содержание их в малеиновой кислоте через МК, а в гидратированном малеиновом ангидриде — через МА, содержание карбоксильных групп, найденное при определении ангидридных групп — через B. Тогда:

$$A = \text{МК} + \text{МА}$$

$$B = \text{МК} + {}^{1}/{}_{2}\text{МА}$$

$$\text{МК} = 2\text{В} - A$$

Содержание малеиновой кислоты в сополимере X (в %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{116\,(2B - A) \cdot 100}{2 \cdot 45 \cdot g}$$

где 116 и 45 — молекулярные веса малеиновой кислоты и карбоксильной группы;

g — навеска сополимера, *г*.

Содержание малеинового ангидрида в сополимере X (в %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{98\,(A - B) \cdot 100}{2 \cdot 45 \cdot g}$$

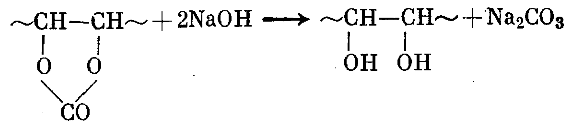
где 98 и 45 — молекулярные веса малеинового ангидрида и карбоксильной группы;

g — навеска сополимера, *г*.

Определение виниленкарбонатных звеньев

Метод основан на омылении звеньев виниленкарбоната 0,1 н. раствором NaOH с последующим титриметрическим определением избытка NaOH. Этот метод применим для анализа сополимеров виниленкарбоната с винилацетатом и метилметакрилатом.

Содержание звеньев виниленкарбоната в сополимерах рассчитывают, исходя из протекающих в процессе анализа реакций:



$$Na_2CO_3 + BaCl_2 \longrightarrow 2NaCl + BaCO_3\downarrow$$

Реактивы

HCl, 0,1 н. раствор
NaOH, 0,1 н. раствор
$BaCl_2$, 10% раствор
Ацетон
Фенолфталеин, 1% спиртовый раствор

Приборы

Колбы конические емкостью 250 мл с пришлифованными пробками

Ход определения

Две навески измельченного сополимера (0,2—0,4 *г*) помещают в колбы, растворяют в 10—15 *мл* ацетона и из бюретки приливают при перемешивании по 25 *мл* 0,1 н. раствора NaOH. Колбы закрывают пробками, выдерживают 2 *ч*, после чего в одну из колб добавляют 5 *мл* раствора $BaCl_2$. Обе пробы оттитровывают 0,1 н. раствором HCl в присутствии фенолфталеина.

Содержание виниленкарбонатных звеньев в сополимере X (в %) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(V_1 - V_2)\, F \cdot 0{,}0086}{g} \cdot 100$$

где V_1 — объем 0,1 н. раствора HCl, израсходованного на титрование пробы без $BaCl_2$, *мл*;
V_2 — объем 0,1 н. раствора HCl, израсходованного на титрование пробы с $BaCl_2$, *мл*;
F — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора HCl;
0,0086 — количество виниленкарбоната, соответствующее 1 *мл* точно 0,1 н. раствора HCl;
g — навеска сополимера, *г*.

Методы расчета состава сополимеров

Состав сополимеров можно рассчитать по содержанию в них мономерных звеньев, функциональных групп, входящих в состав молекул мономеров (—COOH, $—OCOCH_3$, $—OCH_3$, —OH и др.), или некоторых элементов, содержащихся в мономерах (азот, галогены, сера). В тех случаях, когда содержание углерода в мономерах, из которых состоит сополимер, существенно отличается, состав сополимеров можно рассчитать по содержанию углерода в сополимере.

По найденному аналитическими методами весовому содержанию отдельных элементов, функциональных групп или мономерных звеньев рассчитывают мольный состав сополимеров. Под мольным содержанием мономера в сополимере подразумевают среднее количество молей данного мономера в полимерной цепочке, состоящей из 100 *моль* мономеров.

В общем виде сополимер можно представить формулой:

$$[-M_1-]_x\,[-M_2-]_{y=100-x}$$

Расчет состава сополимеров по содержанию мономеров

Предположим, что по анализу содержание мономера M_1 в сополимере составляет A вес. %. Тогда содержание мономера M_2 равно $100 - A = B$ вес. %. В 100 *г* такого сополимера содержится $A/m_1 = A'$ молей мономера M_1 и $B/m_2 = B'$ молей мономера M_2, где m_1 и m_2 — молекулярные веса мономеров M_1 и M_2.

Мольное содержание мономеров в сополимере M_1 — X и M_2 — Y (в мол. %) составит:

$$X = \frac{A'}{A'+B'}\cdot 100 \qquad Y = \frac{B'}{A'+B'}\cdot 100$$

Мольное содержание мономера M_1 можно также вычислить из уравнения:

$$A = \frac{m_1X\cdot 100}{m_1X + m_2(100-X)} = \frac{100m_1X}{100m_2 + X(m_1-m_2)}$$

где A — содержание мономера M_1 в сополимере, вес. %;
X — содержание мономера M_1, мол. %.

Расчет состава сополимеров по содержанию углерода

Допустим, что элементарный анализ сополимера мономера M_1 [молекулярный вес m_1, содержание углерода (в вес. %) a_1] с мономером M_2 [молекулярный вес m_2, содержание углерода (в вес. %) a_2] дал содержание углерода, равное C (в вес. %). Тогда содержание в сополимере (в вес. %) мономеров M_1 — X и M_2 — Y можно найти из следующих уравнений:

$$C = \frac{a_1X + a_2(100-X)}{100} = \frac{100a_2 + X(a_1-a_2)}{100}$$

$$C = \frac{a_2Y + a_1(100-Y)}{100} = \frac{100a_1 + Y(a_2-a_1)}{100}$$

Мольное содержание мономеров X' и Y' (в мол. %) можно определить из уравнений:

$$C=\frac{C_1X'+C_2(100-X')}{m_1X'+m_2(100-X')}\cdot 100=\frac{100C_2+X'(C_1-C_2)}{100m_2+X'(m_1-m_2)}\cdot 100$$

$$C=\frac{C_2Y'+C_1(100-Y')}{m_2Y+m_1(100-Y')}\cdot 100=\frac{100C_1+Y'(C_2-C_1)}{100m_1+Y'(m_2-m_1)}\cdot 100$$

где C_1 и C_2 — содержание углерода в молекулах мономеров M_1 и M_2, *г*.

Расчет состава сополимеров по содержанию азота, хлора, кремния и других элементов

Если по анализу содержание азота в сополимере составляет a вес. %, то содержание мономера M_1, в состав которого входит азот, A (в вес. %) будет равно:

$$A=\frac{am_1}{14}$$

где m_1 — молекулярный вес мономера M_1.

Дальнейший расчет проводят по методике, приведенной на стр. 148.

Мольное содержание мономера M_2 X (в мол. %) можно также определить из уравнения:

$$a=\frac{14X\cdot 100}{m_1X+m_2(100-X)}=\frac{1400X}{100m_2+X(m_1-m_2)}$$

где a — содержание азота в сополимере, вес. %;
m_1 и m_2 — молекулярные веса мономеров M_1 и M_2.

Аналогично рассчитывают состав сополимеров, содержащих другие элементы.

Расчет состава сополимеров по содержанию функциональных групп

Допустим, что содержание гидроксильных групп в сополимере составляет a вес. %. Содержание винилового спирта M_1 в сополимере A (в вес. %) составит:

$$A=\frac{a\cdot 44}{17}$$

Дальнейший расчет проводят по методике, приведенной на стр. 148.

Мольное содержание винилового спирта X (в мол. %), исходя из содержания гидроксильных групп, можно также рассчитать из уравнения:

$$a=\frac{17X\cdot 100}{44X+m_2(100-X)}=\frac{1700X}{100m_2+X(44-m_2)}$$

где m_2 — молекулярный вес мономера M_2.

Расчет состава сополимеров по эфирному и кислотному числам

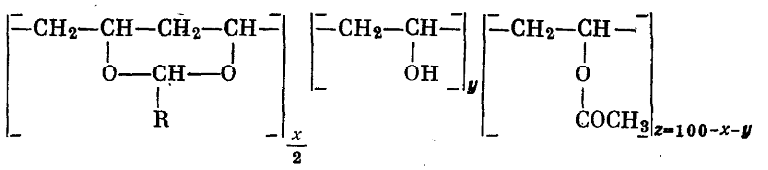
Если один измономеров (M_1) в сополимере омыляется, а другой — нет, состав сополимера можно рассчитать, исходя из эфирного числа. Содержание мономера M_1 X (в вес. %) будет равно:

$$X = \frac{\text{ЭЧ}_{\text{найд}}}{\text{ЭЧ}_{\text{теор}}} \cdot 100$$

Дальнейший расчет проводят, как показано на стр. 148. Анало гично проводят расчет по кислотному числу.

Расчет состава поливинилацеталей

В макромолекуле поливинилацеталя кроме ацетальных звеньев содержатся звенья винилового спирта и небольшое количество винилацетатных звеньев:



Весовой и мольный состав поливинилацеталя можно рассчитать, определив содержание функциональных групп, входящих в состав ацеталя (ацетальные, гидроксильные, ацетатные). Можно определить содержание двух типов функциональных групп и рассчитать весовое содержание соответствующих звеньев в ацетале, а содержание третьего звена найти по разности. Дальнейший расчет проводят по методике, приведенной на стр. 148, исходя из 100 *г* сополимера. При этом необходимо учесть, что ацетальное звено связывает два элементарных звена цепи, поэтому при нахождении количества молей ацеталя, приходящихся на одно элементарное звено цепи, весовое содержание ацетальных звеньев делят на половину молекулярного веса ацеталя.

Например, содержание винилформального звена составляет 70%, количество молей ацеталя, приходящихся на одно элементарное звено цепи, будет равно 70 : 50 ≐ 1,4, а не 70 : 100.

Мольный состав поливинилацеталя по содержанию функциональных групп можно также рассчитать, исходя из уравнений:

$$A = \frac{\frac{m}{2} X \cdot 100}{M}, \qquad B = \frac{17Y \cdot 100}{M}$$

$$C = \frac{59\,(100 - X - Y) \cdot 100}{M}$$

где A, B и C — содержание в ацетале ацетальных, гидроксильных и ацетатных групп соответственно, вес. %;

m — молекулярный вес ацетальной группы;

M — молекулярный вес цепочки поливинилацеталя, состоящей из 100 элементарных звеньев;

$$M = 27 \cdot 100 + m\frac{X}{2} + 17Y + 59(100 - X - Y) = 8600 + X\left(\frac{m}{2} - 59\right) - 42Y.$$

Определение степени замещения гидроксильных групп целлюлозы на ацетатные группы

Формулу ацетата целлюлозы в общем виде можно выразить следующим образом:

$$C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(OCOCH_3)_x$$

Молекулярный вес ацетата целлюлозы со степенью замещения x будет равен:

$$M = 111 + 17(3 - x) + 59x = 162 + 42x$$

Если в результате анализа найдено, что содержание ацетатных групп составляет A вес. %, то

$$A = \frac{59x \cdot 100}{162 + 42x} = \frac{5900x}{162 + 42x}$$

Тогда степень замещения X будет равна:

$$X = \frac{162A}{5900 - 42A}$$

Глава IV

Определение молекулярного веса полимеров

Полимеры обычно состоят из молекул различной величины, поэтому значение молекулярного веса полимера, определенное с помощью того или иного метода, является средней величиной. Различают среднечисловой и средневесовой молекулярный вес.

Среднечисловым молекулярным весом $\overline{M}_n$ называют отношение массы полимера к числу молекул

$$\overline{M}_n = \frac{n_1M_1 + n_2M_2 + n_3M_3 + \ldots}{n_1 + n_2 + n_3 + \ldots} = \frac{\sum n_iM_i}{\sum n_i}$$

где n_i — число молекул с молекулярным весом M_i.

Среднечисловой молекулярный вес используют во всех стехиометрических и термодинамических расчетах. Для его определения применяют криоскопический, эбуллиоскопический и осмометрический методы, а также метод концевых групп (т. е. методы, позволяющие «сосчитать» число частиц).

Для расчета средневесового молекулярного веса $\overline{M}_w$ необходимо знать долю данного молекулярного веса w_i в общем молекулярном весе. Средний молекулярный вес равен $\sum n_iM_i$, следовательно:

$$w_i = \frac{n_iM_i}{\sum n_iM_i}$$

Сумма произведений каждого молекулярного веса на его долю в общем молекулярном весе даст значение средневесового молекулярного веса:

$$M_1w_1 + M_2w_2 + M_3w_3 + \ldots = \overline{M}_w$$

или

$$\overline{M}_w = \frac{M_1w_1M_1}{\sum M_in_i} + \frac{M_2w_2M_2}{\sum n_iM_i} + \frac{M_3w_3M_3}{\sum n_iM_i} + \ldots = \frac{\sum n_iM_i^2}{\sum n_iM_i}$$

Экспериментально его значение можно найти методом светорассеяния. Близкие к $\overline{M}_w$ значения получаются при определении молекулярного веса методом центрифугирования и диффузии.

Наряду с $\overline{M}_n$ и $\overline{M}_w$ часто пользуются средневязкостным молекулярным весом $\overline{M}_v$, метод определения которого экспериментально

наиболее прост. Для вычисления $\overline{M}_v$ используют установленную эмпирически зависимость между характеристической вязкостью растворов полимеров и их молекулярным весом:

$$[\eta] = K\overline{M}_v^{\alpha}$$

Если $\alpha = 1$, $\overline{M}_w = \overline{M}_v$. Для монодисперсного продукта $\overline{M}_n = \overline{M}_w = \overline{M}_v$. Для полидисперсных полимеров $\overline{M}_w > \overline{M}_v > \overline{M}_n$, причем значение $\overline{M}_v$ ближе к $\overline{M}_w$, чем к $\overline{M}_n$. Чем больше разность между молекулярным весом отдельных фракций полимера, тем больше разница между различными средними значениями молекулярного веса.

Степень неоднородности полимера U принято оценивать следующим образом:

$$U = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

Для монодисперсных полимеров (или очень узких фракций полидисперсного полимера) $U = 1$, поскольку независимо от метода измерения молекулярного веса его величина одинакова.

В настоящее время не существует метода, обеспечивающего определение как $\overline{M}_n$, так и $\overline{M}_w$ во всем интервале молекулярных весов (10^2—10^7). Поэтому пользуются различными методами, каждый из которых охватывает определенные границы значений молекулярного веса.

Криоскопический метод определения $\overline{M}_n$ применим для полимеров с молекулярным весом до $1 \cdot 10^3$, а осмометрический — от $3 \cdot 10^4$ до $1 \cdot 10^6$, причем точность определения молекулярного веса этими методами уменьшается с увеличением молекулярного веса. Метод светорассеяния позволяет определять $\overline{M}_w$ в интервале от $1 \cdot 10^4$ до $1 \cdot 10^6$, причем точность измерения возрастает с увеличением молекулярного веса.

Величина $\overline{M}_v$ может быть определена в очень широких пределах молекулярного веса при наличии калибровочных данных, полученных одним из упомянутых абсолютных методов определения молекулярного веса.

Трудность очистки высокомолекулярных веществ от низкомолекулярных примесей (следы мономера, растворителей, воды) требует осторожного подхода к оценке полученных результатов в каждом отдельном случае. Это относится прежде всего к методам определения молекулярного веса по числу растворенных частиц (криоскопия, эбулиоскопия, химические методы). Методы определения $\overline{M}_w$ мало чувствительны к низкомолекулярным примесям.

Часто полимеры, молекулярный вес которых достигает десятков и сотен тысяч, при неправильном выборе метода можно принять за низкомолекулярные олигомеры. Даже незначительная примесь воды (или других низкомолекулярных примесей) может снизить $\overline{M}_n$

при криоскопическом определении, так как мольная доля низкомолекулярной примеси в полимере будет значительной. Так, для полимера, имеющего $\overline{M}_n = 20\,000$, примесь 0,1 и 1,0% воды при использовании криоскопического метода дает значения $\overline{M}_n$, равные 9500 и 1650 соответственно. Аналогичный эффект могут дать и примеси, присутствующие в растворителе.

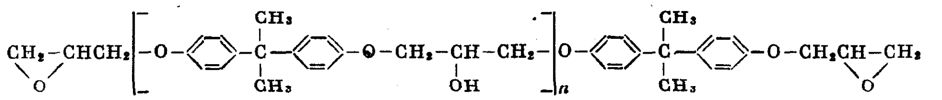
При осмометрических измерениях низкомолекулярные примеси свободно проходят через полупроницаемую мембрану, найденное значение $\overline{M}_n$ является среднечисловой величиной веса молекул, не способных проходить через данную мембрану в условиях определения.

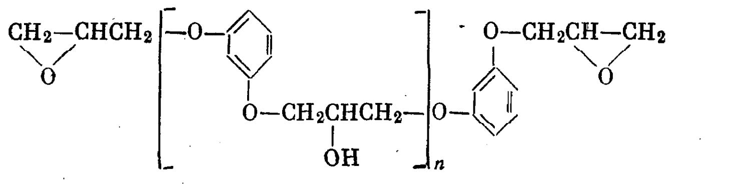
Если не принимать во внимание влияние полидисперсности на величину найденного тем или другим методом молекулярного веса, то это может привести к неправильной характеристике полимера. Например, когда продукт представляет смесь из 95% вещества с молекулярным весом 10 000 и 5% вещества с молекулярным весом 100, то $\overline{M}_n = 1680$, а $\overline{M}_w = 9500$. Свойства же полимера будут определяться основной частью с молекулярным весом 10 000. Следовательно, в этом случае $\overline{M}_n$ будет не достаточно полно характеризовать свойства данного полимера.

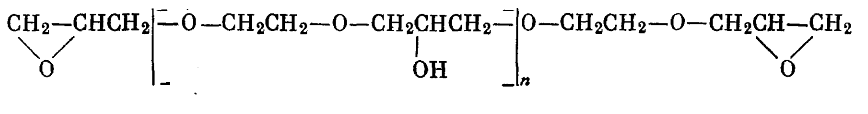
Химический метод

Определение молекулярного веса эпоксидных смол

Эпоксидные смолы, полученные на основе диоксидифенилпропана, резорцина и алифатических гликолей, содержат на концах молекул эпоксидные группы:







Зная содержание эпоксидных групп в смоле (см. Определение эпоксидных групп), можно найти ее молекулярный вес.

Содержание эпоксидных групп A (в %) можно рассчитать по формуле:

$$A=\frac{2\cdot 43\cdot 100}{M}$$

Отсюда молекулярный вес M:

$$M=\frac{2\cdot 43\cdot 100}{A}$$

Величина молекулярного веса может быть также охарактеризована степенью поликонденсации n, которую рассчитывают по формуле:

$$n=\frac{M-(m_1+m_2)}{m_3}$$

где M — молекулярный вес эпоксидной смолы;
m_1 и m_2 — молекулярный вес концевых групп;
m_3 — молекулярный вес повторяющегося звена.

Определение молекулярного веса полиамидов

При получении полиамидов образующиеся полимеры могут состоять из смеси трех типов макромолекул:

$$H[-NH-R-NH-OC-R'-CO]_n-OH$$

$$H[-NH-R-NH-OC-R'-CO]_n-NH-R-NH_2$$

$$HO[-OC-R'-CO-NH-R-NH]_n-OC-R'-COOH$$

Поэтому для более точного определения молекулярного веса полиамида находят кислотное и аминное числа (см. Определение кислотного и аминного чисел).

Молекулярный вес полиамидов по кислотному или аминному числу рассчитывают по формулам:

$$M=\frac{56{,}11\cdot 1000}{\text{КЧ}};\qquad M=\frac{36{,}5\cdot 1000}{\text{АЧ}}$$

Для расчета молекулярного веса полиамида по аминным и кислотным концевым группам аминное число выражают в *мг* КОН/*г*. Молекулярный вес в этом случае рассчитывают по формуле:

$$M=\frac{56{,}11\cdot 2\cdot 1000}{\text{КЧ}+\text{АЧ}}$$

Определение молекулярного веса линейных полиэфиров

При получении полиэфиров образующиеся полимеры могут состоять из смеси трех типов макромолекул:

$$H[-O-R-O-OC-R'-CO]_n-OH$$

$$H[-O-R-O-OC-R'-CO]_n-O-R-OH$$

$$HO[-OC-R'-CO-O-R-O]_n-OC-R'-COOH$$

Молекулярный вес полиэфиров линейного строения можно определить по кислотному или гидроксильному числу (см. Определение кислотного и гидроксильного чисел):

$$M = \frac{56{,}11 \cdot 1000}{КЧ}; \qquad M = \frac{56{,}11 \cdot 1000}{ГЧ}$$

Более точное значение молекулярного веса находят по суммарному содержанию гидроксильных и карбоксильных групп, выраженных кислотным и гидроксильным числами. В этом случае молекулярный вес рассчитывают по формуле:

$$M = \frac{56{,}11 \cdot 2 \cdot 1000}{КЧ + ГЧ}$$

Вискозиметрический метод

Вискозиметрический метод — наиболее простой и доступный метод определения молекулярного веса полимеров в широкой области значений молекулярных весов. Этот метод является косвенным и требует определения констант в уравнении, выражающем зависимость вязкости от молекулярных весов.

Для определения вязкости раствора полимера измеряют время истечения t_0 и t (в *сек*), равных объемов растворителя и раствора через капилляр вискозиметра при заданной постоянной температуре. Концентрацию раствора (C) обычно выражают в граммах на 100 *мл* растворителя; для измерения вязкости используют растворы с $C <$ < 1 *г*/100 *мл*.

Относительная вязкость ($\eta_{отн}$) представляет собой отношение времени истечения раствора к времени истечения растворителя:

$$\eta_{отн} = \frac{t}{t_0}$$

Удельной вязкостью $\eta_{уд}$ называют отношение разности вязкостей раствора и растворителя к вязкости растворителя:

$$\eta_{уд} = \frac{t - t_0}{t_0} = \eta_{отн} - 1$$

Приведенной вязкостью ($\eta_{пр}$) называют отношение удельной вязкости раствора полимера к его концентрации:

$$\eta_{пр} = \frac{\eta_{уд}}{C}$$

Характеристической вязкостью $[\eta]$ называют предельное значение отношения $\eta_{уд}/C$ (или $\ln \eta_{отн}/C$) при концентрации раствора, стремящейся к нулю. Характеристическую вязкость $[\eta]$ определяют путем графической экстраполяции значений $\eta_{уд}/C$ (или $\ln \eta_{отн}/C$), полученных для нескольких концентраций, к нулевой концентрации.

Относительная и удельная вязкости — безразмерные величины, а приведенная и характеристическая вязкости имеют размерности, обратные концентрациям.

В 1951 г. Международный союз теоретической и прикладной химии (IUPAC) предложил новую терминологию для выражения вязкостей растворов полимеров (табл. 6).

Таблица 6

Терминология и обозначения в вискозиметрии растворов полимеров

Принятое название	Название, предложенное IUPAC	Обозначение	Определение
Относительная вязкость	Отношение вязкостей	$\eta_{отн}$	$\frac{t}{t_0}$
Удельная вязкость	—	$\eta_{уд}$	$\eta_{отн} - 1$
Приведенная вязкость	Число вязкости	$\eta_{пр}$	$\frac{\eta_{уд}}{C}$
Логарифмическая приведенная вязкость	Логарифмическое число вязкости	$\eta_{лог}$	$\frac{\ln \eta_{отн}}{C}$
Характеристическая вязкость	Предельное число вязкости	$[\eta]$	$\left(\frac{\eta_{уд}}{C}\right)_{C \to 0} = \left(\frac{\ln\eta_{отн}}{C}\right)_{C \to 0}$

Поскольку в системе обозначений IUPAC концентрация выражается в граммах на 1 *мл* (*г/мл*), размерность $\eta_{уд}/C$ и $[\eta]$ будет при этом миллилитры на 1 *г* (*мл/г*) и, следовательно, числовые значения $[\eta]$ в этой системе в 100 раз больше.

Для определения молекулярного веса пользуются формулой Марка — Хувинка, выражающей зависимость характеристической вязкости от молекулярного веса:

$$[\eta] = KM^{\alpha}$$

где K и α — константы для данной системы полимер-растворитель при определенной температуре.

Обычно в зависимости от природы растворителя величина α колеблется в пределах 0,5 ÷ 0,8.

Из уравнения Марка — Хувинка следует, что логарифм характеристической вязкости является линейной функцией логарифма молекулярного веса:

$$\lg [\eta] = \lg K + \alpha \lg M$$

Для нахождения K и α логарифмы значений характеристических вязкостей, определенных для узких фракций полимера (не менее пяти), наносят на график как функции соответствующих молекулярных весов (рис. 29), измеренных каким-либо абсолютным методом

(светорассеяние, осмометрический, криоскопический, эбуллиоскопический).

Тангенс угла наклона прямой на рис. 29 равен α. Отрезок, отсекаемый этой прямой на оси ординат, равен $\lg K$.

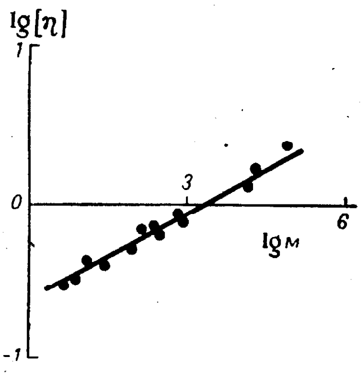


Рис. 29. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M$.

Для вычисления молекулярного веса уравнение $\lg [\eta] = \lg K + \alpha \lg \overline{M}$ удобно представить в виде:

$$\lg \overline{M} = \frac{1}{\alpha} \lg [\eta] - \frac{\lg K}{\alpha} = A \lg [\eta] - B$$

В Приложении 4 приведены значения K и α, найденные различными авторами для ряда полимеров. В настоящее время установлено, что приведенное выше эмпирическое соотношение между вязкостью и молекулярным весом справедливо лишь для линейных полимеров.

Относительные вязкости определяют при помощи капиллярного вискозиметра, измеряя при постоянной температуре время истечения растворителя и растворов полимера, концентрации которых выбирают таким образом, чтобы получаемые значения $\eta_{отн}$ изменялись в пределах 1,1 ÷ 1,5. Затем вычисляют $\eta_{уд}/C$ (или $\ln \eta_{отн}/C$) и изображают графически зависимость $\eta_{уд}/C$ (или $\ln\eta_{отн}/C$) от C. Экстраполируя полученную прямую к нулевой концентрации, отсекают на оси ординат отрезок, равный $[\eta]$ (рис. 30).

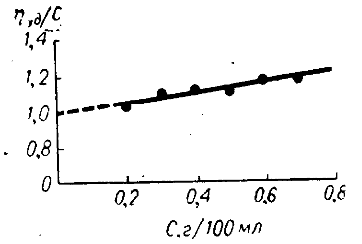


Рис. 30. Зависимость приведенной вязкости от концентрации.

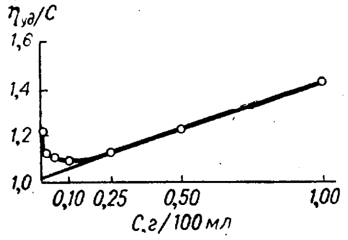


Рис. 31. Аномалия в зависимости приведенной вязкости от концентрации.

Подставляя значение $[\eta]$ в уравнение Марка — Хувинка или в последнее уравнение, константы которого определены заранее или взяты из литературных данных, вычисляют $\overline{M}_v$.

Указанные пределы изменения $\eta_{отн}$ (1,1 ÷ 1,5) соответствуют концентрациям растворов полимеров, при которых не обнаруживается зависимость $[\eta]$ от градиента скорости истечения жидкости из капилляра и с разбавлением раствора не наблюдается отклонения от линейной зависимости $\eta_{уд}/C$ (или $\ln \eta_{отн}/C$) от C.

Различие приводимых в литературе данных по величине вязкости раствора полимера одного и того же молекулярного веса в одном и том же растворителе при одной и той же температуре объясняется в основном тем, что авторы используют вискозиметры с различным временем истечения для одного и того же растворителя. Поэтому условно принято для измерения вязкости растворов полимеров применять вискозиметры с временем истечения растворителя через вискозиметр 100—200 *сек* (при объеме шарика 1—2 *мл*).

У растворов некоторых полимеров при сильных разбавлениях (обычно при концентрациях ниже 0,1 *г*/100 *мл*, а иногда и при концентрациях до 0,6 *г*/100 *мл*) наблюдается отклонение от линейности на графике зависимости $\eta_{уд}/C$ от C. На кривой появляются максимумы и минимумы, причины возникновения которых до конца не выяснены. Концентрацию, с которой проявляется отклонение от линейности, называют «критической концентрацией»; для разных полимеров она различна. Предполагается, что при этой концентрации растворы являются «прерывными», т. е. молекулы полимера в этих растворах не касаются друг друга и ведут себя как самостоятельные кинетические единицы.

Если при построении графика $\eta_{уд}/C = f(C)$ обнаруживается аномальный ход кривой, то для нахождения $[\eta]$ можно прямой участок на графике (от концентрации 0,1% и выше) проэкстраполировать к нулевой концентрации. Как обычно, отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, будет равен $[\eta]$ (рис. 31).

Определение вязкости и молекулярного веса

Приборы

Для определения молекулярного веса необходимы: колбы с притертыми пробками емкостью 25 *мл*, градуированная пипетка емкостью 5 *мл* с делениями по 0,2 *мл*, вискозиметр, термостат, секундомер.

Вискозиметры. Наибольшее распространение для определения вязкости растворов полимеров получили капиллярные вискозиметры Оствальда и Уббелоде. Вискозиметры Оствальда (рис. 32, *а*) применяют для определения вязкости при одной концентрации. Если необходимо установить значение вязкости при различных концентрациях (с разбавлением исходного раствора), измерения удобнее проводить в вискозиметре Уббелоде (рис. 32, *б* и *в*). Введение третьей трубки прерывает поток раствора в конце капилляра (создается так называемый «подвесной» уровень), поэтому время истечения жидкости не зависит от уровня раствора в резервуаре *6*.

При использовании вискозиметра Оствальда необходимо заливать в вискозиметр строго одинаковые количества раствора (или растворителя), чтобы уровень его в шарике был всегда один и тот же. В случае применения вискозиметра Уббелоде это условие необязательно,

поэтому разбавление раствора можно проводить в самом вискозиметре.

Определение вязкости растворов с применением вискозиметров Оствальда и Уббелоде, изображенных на рис. 32, *а* и *б*, требует значительного количества вещества, в то время как использование видоизмененного вискозиметра Уббелоде (рис. 32, *в*) позволяет обойтись небольшой навеской полимера (около 0,05 *г*).

Для уменьшения ошибок при измерениях необходимо при изготовлении вискозиметров Уббелоде с подвесным уровнем (рис. 32, *в*) соблюдать указанные ниже основные размеры и придерживаться предлагаемых рекомендаций. Длина

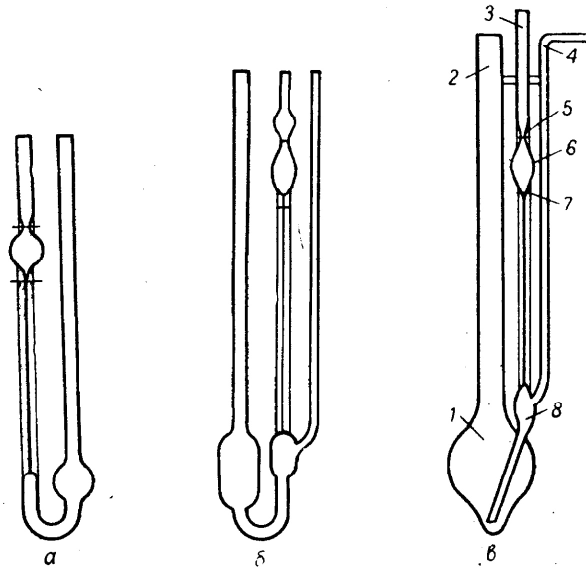


Рис. 32. Вискозиметры Оствальда (*а*) и Уббелоде с подвесным уровнем (*б* и *в*):

1 — резервуар; *2*, *3*, *4* — трубки; *5* и *7* — метки; *6* и *8* — шарики.

капилляра составляет 80—120 *мм*. Диаметр подбирается с таким расчетом, чтобы время истечения растворителя было не менее 100 и не более 200 *сек*. Емкость нижнего конусообразного резервуара *1* равна 30—50 *мл*, в зависимости от желаемого диапазона концентраций. Нижний конец трубки *3*, через которую засасывается раствор или растворитель, расположен на расстоянии не более 2—3 *мм* от дна резервуара. Емкость верхнего *6* и нижнего *8* шариков примерно равны 1 *мл*. Диаметр широкой трубки *2* составляет 12—14 *мм*; диаметры трубок *3* и *4* 5—6 *мм*. Общая высота вискозиметра 200—250 *мм*. Метку *7* наносят на верхней расширенной части капилляра; диаметр расширенной части обычно в 2 раза больше внутреннего диаметра самого капилляра, но не более 1,3 и не менее 0,6 *мм*, длина расширенной части 8—10 *мм*. Метку *5* наносят на сужении всасывающей трубки. Диаметр суженной части должен быть больше, чем диаметр расширенной части капилляра на 30—50%.

Термостат. При измерениях вязкости необходимо поддерживать постоянную температуру с точностью $\pm 0{,}01^\circ$ С. Если вязкость изме-

ряют при невысоких температурах, термостат можно заполнять дистиллированной водой, при высоких — глицерином или силиконовым маслом.

Термостат должен быть снабжен мешалкой, нагревателем, металлическим змеевиком, соединенным с водопроводом (в летнее время трудно поддерживать необходимую температуру без него), и приспособлением для укрепления вискозиметра. Температуру воды в термостате устанавливают и поддерживают с помощью контактного термометра, включенного в цепь электронного реле.

В качестве термостата может быть использован большой батарейный стакан или сосуд из органического стекла толщиной 8—10 *мм*.

Подготовка к определению

Подготовка вискозиметра. Новый вискозиметр тщательно моют горячей хромовой смесью, затем большим количеством горячей воды, ополаскивают дистиллированной водой, спиртом, эфиром и сушат, протягивая водоструйным насосом воздух, который предварительно пропускают через стеклянный фильтр, присоединенный к трубке *2* (см. рис. 32, *в*).

Подготовка полимера. Перед исследованием образец полимера следует очистить от примесей переосаждением и высушить до постоянной массы в вакуум-шкафу.

Приготовление раствора полимера. Измельченный и высушенный полимер растворяют в подходящем растворителе (для которого в паре с данным полимером определены или имеются в литературе постоянные K и α). Растворитель предварительно необходимо тщательно высушить и перегнать. Навеску полимера подбирают таким образом, чтобы для исходного раствора при температуре измерения $\eta_{\text{отн}} \simeq 1{,}5$. Раствор не должен содержать взвешенных частиц, которые могут засорить капилляр. Для их удаления раствор фильтруют через стеклянный фильтр № 1 или 2. Чтобы исключить возможность изменения концентрации раствора, первую, очень небольшую, порцию фильтрата отбрасывают.

Проведение измерений

В вискозиметр через трубку *2* (рис. 32, *в*) наливают около 5 *мл* растворителя, устанавливают вискозиметр в термостате и выдерживают при температуре измерения 10—15 *мин.* К трубке *3* присоединяют стеклянный фильтр № 1 с резиновой грушей. Закрывают кран на трубке *4* или надевают на нее колпачок и с помощью груши трижды промывают капилляр и измерительный шарик, всасывая жидкость на 1 *см* выше верхней метки. После этого снова заполняют капилляр и измерительный шарик, открывают кран (или снимают колпачок) на трубке *4* и отмечают по секундомеру время истечения растворителя от верхней до нижней метки измерительного

шарика. Время истечения определяют не менее пяти раз и берут среднее значение. Если результаты измерений отличаются более чем на 0,2 *сек*, их отбрасывают и соответственно увеличивают число измерений.

Определив время истечения растворителя $t_{0,\ нач}$, сливают растворитель через трубку *2*, выдавливая его из капилляра при помощи груши, а затем удаляют остатки растворителя водоструйным насосом, присоединенным к трубке *2*.

В сухой вискозиметр через трубку *2* вносят градуированной пипеткой 5 *мл* раствора полимера и снова устанавливают вискозиметр в термостат. (Кончик пипетки рекомендуется оттянуть на 1,5—2 *см*, но так, чтобы толщина его стенок была около 1 *мм*). После термостатирования в течение 15 *мин* промывают капилляр и измерительный шарик указанным выше способом и измеряют не менее 5 раз время истечения раствора t, не забывая при этом открывать кран трубки *4* (или снимать колпачок).

Если $\eta_{отн}$ исходного раствора окажется значительно больше 1,5, то раствор разбавляют в вискозиметре, добавляя пипеткой определённое количество растворителя. После добавления растворителя раствор тщательно перемешивают нагнетанием воздуха грушей через трубку *3* при закрытом кране трубки *4*. Каждый раз после разбавления капилляр и измерительный шарик трижды прополаскивают раствором. Если $\eta_{отн}$ меньше 1,5, то приготовляют новый, более концентрированный раствор.

Раствор с $\eta_{отн}$, близкой к 1,5, разбавляют для последующих измерений вязкости таким образом, чтобы интервалы получаемых концентраций были приблизительно одинаковы. Для этого к 5 *мл* такого раствора последовательно добавляют 0,75; 1,00; 1,25; 2,00 и 4,00 *мл* растворителя, причем $\eta_{отн}$ наиболее разбавленного раствора не должна быть меньше 1,1. Время истечения полученных таким образом растворов с концентрациями C_1, C_2, C_3, C_4 и C_5 обозначают t_1, t_2, t_3, t_4 и t_5 (C_1 — концентрация исходного раствора).

По окончании измерений раствор выливают из вискозиметра и последний 2—3 раза тщательно промывают растворителем с обязательным многократным промыванием капилляра и измерительного шарика, после чего проверяют время истечения растворителя $t_{0,кон}$. Среднее значение t_0 должно воспроизводиться с точностью до 0,2—0,3 *сек*. В противном случае время истечения растворов следует определить повторно после тщательной очистки вискозиметра.

При измерении вязкости растворов в легколетучих растворителях (ацетон, хлороформ) рекомендуется:

1) термостатировать раствор в вискозиметре при закрытых трубках *2* и *4*;

2) прополаскивать и заполнять капилляр и измерительный шарик, нагнетая в вискозиметр воздух через трубку *2*;

3) перемешивать раствор после разбавления вращательными движениями и осторожным встряхиванием вискозиметра, предварительно освобожденного от крепления.

Форма записи результатов измерений

Дата . . . . . .

Опыт № . . . . . .

Полимер — полистирол, образец № . . . .

Навеска полимера 0,0340 *г* на 10 *мл* толуола . . . .

Объем залитого в вискозиметр раствора 5 мл . . . .

Температура 25,00 ± 0,01° С . . . .

Вискозиметр № . . . . . .

Секундомер № . . . . . .

Время истечения растворов при измерении вязкости (в *сек*)

$t_{0,\ нач}$	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	$t_{0,\ кон}$

Для раствора каждой концентрации проводят 5 измерений и определяют среднее значение.

Обработка результатов измерений

Если раствор приготовлен при температуре T_1, отличающейся от температуры измерений T_2, то концентрацию раствора C (в *г*/100 *мл*) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{PV_1 \cdot 100}{V(V_1+V_2)\frac{\rho_1}{\rho_2}}$$

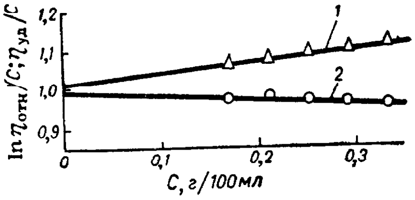


Рис. 33. Определение характеристической вязкости:

1 — зависимость ($\eta_{уд}/C$) от C; 2 — зависимость ($\ln \eta_{отн}/C$) от C.

где P — навеска полимера, *г*;

V, V_1 и V_2 — объемы, отмеренные при T_1, соответственно растворителя, взятого для приготовления раствора, исходного раствора, помещенного в вискозиметр, и растворителя, добавленного в вискозиметр для разбавления раствора, *мл*;

ρ_1/ρ_2 — отношение плотностей растворителя при T_1 и T_2; если T_1 и T_2 различаются лишь на несколько градусов, можно принять $\rho_1/\rho_2 \approx 1$.

В табл. 7 приведена форма обработки результатов измерений.

Вычисление молекулярного веса

Молекулярный вес полимера вычисляют, подставляя полученное значение $[\eta]$ в уравнение для $\overline{M}_v$ (см. стр. 157). В приведенном примере $[\eta] = 1,005$.

Для раствора полистирола с молекулярным весом от 10^4 до 10^7 в толуоле при 25° С рекомендуется пользоваться следующими значениями констант: $K = 1,34 \cdot 10^{-4}$, $a = 0,71$. Следовательно:

$$\lg \overline{M}_v = 1,408 \lg 1,005 + 5,455 = 5,458$$

$$\overline{M}_v = 287\,000$$

Таблица 7

Результаты измерений вязкости

V_1+V_2	C*	t	$\eta_{отн}$	$\eta_{уд}$	$\eta_{уд}/C$	$\ln \eta_{отн}/C$
—	—	97,6	—	—	—	—
5	0,340	134,9	1 382	0,382	1,124	0,952
5,75	0,296	129,8	1,330	0,330	1,116	0,965
6,75	0,252	124,5	1,276	0,276	1,096	0,968
8,00	0,212	120,2	1,231	0,231	1,087	0,978
10,00	0,170	115,1	1,180	0,180	1,059	0,974
					$[\eta]=1{,}01$ **	$[\eta]=1{,}00$ **

* Концентрации растворов при разбавлении C (в *г*/100 *мл*) рассчитывают следующим образом:

$$C_1=\frac{0{,}034\cdot 5\cdot 100}{10\cdot 5{,}0}=0{,}340$$

$$C_2=\frac{0{,}034\cdot 5\cdot 100}{10\cdot 5{,}75}=0{,}296$$

$$C_3=\frac{0{,}034\cdot 5\cdot 100}{10\cdot 6{,}75}=0{,}252$$

$$C_4=\frac{0{,}034\cdot 5\cdot 100}{10\cdot 8{,}0}=0{,}212$$

$$C_5=\frac{0{,}034\cdot 5\cdot 100}{10\cdot 10{,}0}=0{,}170$$

** Значения $[\eta]$ получают экстраполяцией прямых $\eta_{уд}/C=f\,(C)$ и $\ln \eta_{отн}/C=f\,(C)$ к нулевой концентрации (рис. 33). Из-за ошибок измерений и экстраполяции прямые могут пересечь ось ординат в двух точках (как на рис. 33). В этом случае величину $[\eta]$ определяют как среднюю из двух полученных значений.

Следует иметь в виду, что формула Марка — Хувинка справедлива лишь для линейных макромолекул. При наличии в полимерной цепи разветвлений значение α уменьшается и при большой степени разветвленности $[\eta]$ перестает зависеть от молекулярного веса.

Осмометрический метод

Метод основан на измерении осмотического давления разбавленных растворов полимеров.

Молекулярный вес определяют по величине измеренного давления, пользуясь уравнением Вант-Гоффа в вириальной форме:

$$\frac{\pi}{C}=RT\left(\frac{1}{M}+A_2C+A_3C^2+\ldots\right)$$

где π — осмотическое давление, *атм*;

C — весовая концентрация полимера, *г*/*мл*;

T — абсолютная температура;

R — газовая постоянная;

A_2, A_3 — вириальные коэффициенты ($A_1=1$).

Коэффициент A_2 характеризует взаимодействие между полимером и растворителем.

При бесконечном разбавлении уравнение принимает вид:

$$\lim_{C\to 0}\left(\frac{\pi}{C}\right)=\left[\frac{\pi}{C}\right]=\frac{RT}{\overline{M}_n}$$

Отсюда

$$\overline{M}_n=\frac{RT}{\left[\frac{\pi}{C}\right]}$$

Предельное значение π/C при $C\to 0$ находят, измеряя осмотическое давление ряда растворов полимера при малых концентрациях, путем графической экстраполяции зависимости π/C от C к нулевой концентрации.

Молекулярный вес, определяемый осмометрическим методом, является среднечисловым.

Точность измерения осмотического давления зависит от подбора мембраны, которая должна быть непроницаемой для макромолекул и не должна создавать слишком большого сопротивления току жидкости. Лучшие мембраны изготовляют из омыленных пленок нитрата целлюлозы (или других эфиров) или из пористого стекла.

Верхний предел молекулярных весов, определяемых осмометрическим методом, ограничен величиной измеряемой разности уровней в капиллярах осмометра Δh, а нижний — проницаемостью мембран. Результаты измерений наиболее достоверны в области молекулярных весов $3\cdot 10^4 \div 5\cdot 10^5$.

Тщательно очищенный растворитель должен удовлетворять следующим требованиям: полностью растворять навеску полимера, обладать низкой вязкостью и иметь температуру кипения не менее чем на 50—60 *град* выше температуры измерений.

В данной работе описан статический метод определения осмотического давления на однокамерном металлическом осмометре типа Хельфрица, видоизмененном И. С. Гильманом и З. А. Роговиным.

Осмометр (рис. 34) состоит из осмотической ячейки *1*, двух решеток *2*, двух колодок *3*, двух штуцеров *4*, измерительного капилляра *6*, капилляра сравнения *5* и трубки *7*. Осмометр помещают в стеклянный цилиндрический стакан *1* высотой 30 *см* и диаметром 7,8 *см* с пришлифованной крышкой *3* (рис. 35). В крышку впаяны две трубки. Трубка *4* под крышкой переходит в колпачок *2*, который предотвращает попадание капель растворителя, конденсирующихся на крышке *3*, в измерительный капилляр и капилляр сравнения. Регулировочный стержень *9* осмометра (рис. 34) проходит внутри колпачка *2* (рис. 35). Трубка *5* с краном предназначена для вытеснения воздуха из стакана инертным газом при работе с полимерами, нестойкими на воздухе.

Основная трудность при определении молекулярных весов полимеров (особенно полимеров с M_n меньше 20 000) осмотическим методом заключается в выборе мембран. Идеальная полупроницаемая мембрана должна быть непроницаемой для молекул растворенного вещества и обладать высокой проницаемостью для растворителя.

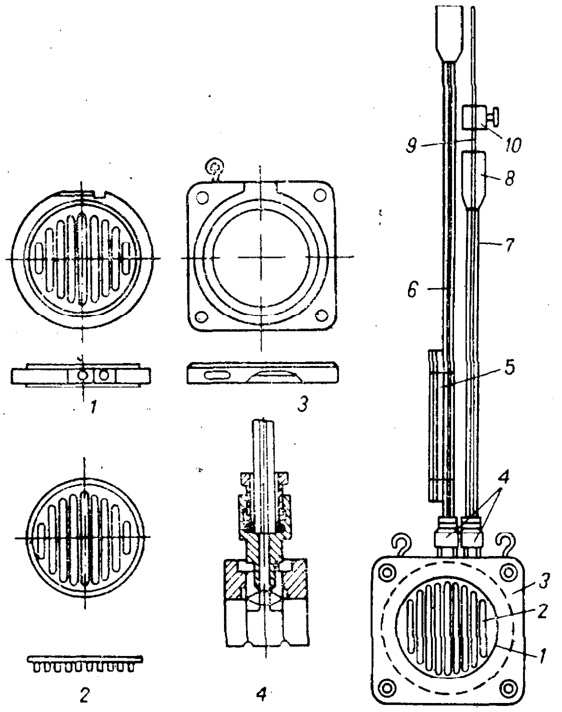


Рис. 34. **Осмометр:**

1 — ячейка; *2* — решетка; *3* — колодка; *4* — штуцер; *5* — капилляр сравнения; *6* — измерительный капилляр; *7* — трубка для заполнения осмометра; *8* — чашка; *9* — стержень; *10* — упорное кольцо.

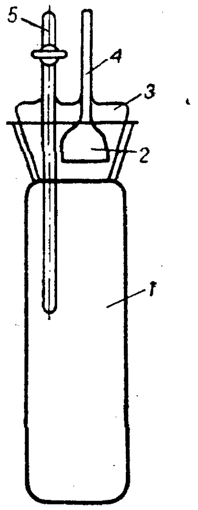


Рис. 35. **Сосуд для осмометра:**

1 — цилиндрический стакан; *2* — колпачок; *3* — крышка; *4* и *5* — трубки.

В настоящее время наибольшее распространение получили мембраны на целлофановой основе. Следует принимать во внимание, что такие мембраны отличаются по размеру пор. Эти «колебания пористости» особенно сказываются при измерении нефракционированных или плохо фракционированных продуктов.

Положение менисков жидкости в капиллярах осмометра измеряют с помощью катетометра, состоящего из горизонтального микроскопа МИР-2, который перемещается по вертикальному штативу со шкалой, снабженной нониусом (точность отсчета 0,005 *см*).

Подготовка к определению

«Приучение мембран» к растворителю. Во время хранения поры мембран обычно заполнены водой. Переход мембран к нужному растворителю («приучение») в том случае, если растворитель не смешивается с водой, проводят следующим образом.

Собранный и проверенный на герметичность осмометр заполняют смесью равных объемов этилового спирта и воды. Не вставляя в осмометр регулировочный стержень, погружают его в стакан с той же смесью так, чтобы ее уровень был примерно на 1 *см* выше штуцеров осмометра. Через 2—3 *ч* 50% раствор спирта в осмометре и в стакане заменяют 96% раствором, а затем абсолютированным спиртом. Далее переходят к смеси равных объемов абсолютированного спирта с тем растворителем, в котором будет производить измерения, и, наконец, — к чистому растворителю. Вместо этилового спирта во всех стадиях «приучения» можно использовать ацетон и его смеси с водой.

Приучение мембран к растворителю, смешивающемуся с водой, осуществляют, пользуясь его смесями с водой, содержащими 25, 50 и 75% растворителя, после чего переходят к чистому растворителю.

Определение проницаемости и асимметрии мембран. Проницаемость мембран по отношению к растворителю зависит от их пористости. Проницаемость можно характеризовать временем $\Delta\tau$ (в *мин*), за которое натуральный логарифм разности уровней в капиллярах осмометра уменьшается на единицу ($\ln \Delta h_0 - \ln \Delta h_\tau) = 1$. Произведение $1/\tau$ на множитель $ad/60A\rho g$, постоянный для данного осмометра, сорта мембран и растворителя, представляет удельную константу проницаемости G:

$$G = \frac{ad}{60A\rho g} \cdot \frac{1}{\tau} = \frac{ad(\ln \Delta h_0 - \ln \Delta h_\tau \tau)}{60A\rho g\tau}$$

где a — площадь поперечного сечения капилляра осмометра, *см*^{2};

d — толщина мембраны, *см*;

Δh_0 и Δh_τ — начальная и конечная разности уровней жидкости в капиллярах, *см*;

A — эффективная площадь мембран осмометра, *см*^{2};

ρ — плотность растворителя при температуре измерений, *г/см*^{3};

g — ускорение силы тяжести, *см/сек*^{2};

τ — продолжительность измерения, *мин*.

Порядок величины G обычно равен 10^{-13} *см*^{3}·*сек/г*.

Для определения проницаемости мембраны в осмометре с мембраной, приученной к растворителю, сменяют растворитель, в трубку 7 (см. рис. 34) вводят регулировочный стержень и помещают осмометр в предназначенный для него сосуд. В сосуд наливают столько

растворителя, чтобы его уровень был приблизительно на 1 *см* выше нижнего конца капилляра сравнения. Сосуд закрывают крышкой и помещают к термостат, где выдерживают 30 *мин* при 30±0,01° С. После этого устанавливают разность уровней $\Delta h = 6$ *см* и определяют скорость их выравнивания, измеряя Δh в течение 2 *ч* через каждые 30 *мин*, а затем каждый час в течение 4—6 *ч*.

В журнале по форме табл. 8 отмечают время τ, температуру по показаниям термометра Бекмана ΔT и уровни жидкости в измерительном капилляре h_1 и в капилляре сравнения h_2.

Таблица 8

Определение проницаемости и асимметрии мембран

Дата . . . . Растворитель — толуол
Опыт № . . . . Температура 30 ± 0,01° С
Мембрана . . . .

ΔT	τ	h_1	h_2	Δh	$\ln \Delta h$
0,60	0	7,300	1,400	5,900	1,76
0,60	1	6,380	1,375	4,005	1,39
0,61	2	4,070	1,360	2,710	1,00
0,61	3	3,140	1,360	1,780	0,58
0,61	5	2,220	1,355	0,865	1,80
0,61	6	1,695	1,330	0,365	2,89
0,61	7	. . .	. . .	. . .	. . .

По данным измерений строят график зависимости $\ln \Delta h$ от τ (рис. 36). На полученной прямой отмечают две точки с ординатами, отличающимися на единицу, например, 1,5 и 0,5 (или 1,0 и 0,0; 0,5 и —0,5). Разность абсцисс этих точек представляет значение $\Delta\tau$.

Пример вычисления константы проницаемости G **из опытных данных, приведенных в табл. 8.**

Диаметр капилляра 0,08 *см*. Площадь поперечного сечения капилляра:

$$a = \frac{3,14 \cdot 0,08^2}{4} = 0,0049 \text{ см}^2$$

Диаметр мембраны 4,5 *см*²; геометрическая площадь мембраны $\frac{3,14 \cdot 4 \cdot 5^2}{4}$; площадь поддерживающих мембрану перегородок 4,6 *см*³. Учитывая, что в осмометре находятся две мембраны, рассчитаем их эффективную площадь:

$$A = 2\left(\frac{3,14 \cdot 4,5^2}{4} - 4,6\right) = 22,6 \text{ см}^2$$

Толщина мембраны $d = 0,004$ *см*. Плотность толуола при 30° С $\rho = 0,858$ *г/см*³. Из графика, приведенного на рис. 36, $\Delta\tau = 157$ *мин*.

$$G = \frac{0,0049 \cdot 0,004}{60 \cdot 22,6 \cdot 0,858 \cdot 981} \cdot \frac{1}{157} = 1,09 \cdot 10^{-13}$$

Определение проницаемости мембран по отношению к растворителю обычно *совмещают с определением асимметрии мембран.*

Асимметрией мембран называют равновесную разность уровней δh в капиллярах осмометра, заполненного растворителем. Она может достигать 1—2 *мм*. Причиной асимметрии мембраны является различие в свойствах ее поверхностей, обусловленное особенностями процесса изготовления мембран.

Если асимметрия мембраны превышает по величине погрешность измерений, т. е. $\pm 0{,}005$ *см*, то ее следует учитывать при вычислении осмотического давления раствора, прибавляя к значению равновесной разности уровней Δh величину δh, если асимметрия отрицательна, и вычитая δh, когда асимметрия положительна.

Осмометры с мембранами, значение асимметрии которых превышает 0,5 *мм*, дополнительно промывают чистым растворителем под давлением, создаваемым при помощи регулировочного стержня.

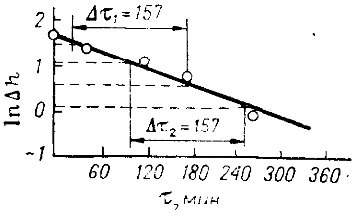


Рис. 36. Графическое определение проницаемости мембран по отношению к растворителю.

Приготовление растворов полимера. Осмотическое давление измеряют не менее чем при четырех концентрациях раствора полимера, каждая из которых представляет приблизительно целое кратное от наименьшей концентрации C_1, т. е. $C_2 \approx 2C_1$; $C_3 \approx 3C_1$ и т. д. Выбор C_1 определяется величиной равновесной разности уровней Δh и зависит от молекулярного веса исследуемого полимера. Чтобы относительная ошибка измерения была не слишком велика, Δh должна быть около 0,5 *см*.

Концентрацию растворов при осмометрических измерениях обычно *выражают в граммах на 100 г раствора* C'.

Для выбора начальных концентраций C_1' можно пользоваться следующими указаниями:

M_n	$<5 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^4 \div 1 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^5 \div 5 \cdot 10^5$
C_1'	0,17	0,23	0,30

Навеску полимера для приготовления раствора берут на аналитических весах и помещают в сухую взвешенную колбу емкостью 150—200 *мл* с пришлифованной пробкой, приливают из бюретки 100 *мл* растворителя и взвешивают с точностью до 0,01 *г*. В закрытой колбе полимер выдерживают для набухания в течение 10—12 *ч*, после чего он значительно легче растворяется при встряхивании.

Концентрацию раствора C_1' (в *г*/100 *г*) рассчитывают по формуле:

$$C_1' = \frac{P \cdot 100}{P + p}$$

где P — навеска полимера, *г*;

p — количество растворителя, *г*.

Если раствор для измерений осмотического давления готовят разбавлением более концентрированного исходного раствора, содержащего P г полимера в p г растворителя, причем к a г раствора добавлено p_1 г растворителя, то концентрацию полученного разбавлением раствора рассчитывают по формуле:

$$C' = \frac{aP \cdot 100}{(P+p)(a+p_1)}$$

Проведение измерений

Подготовленный для испытания осмометр с раствором полимера переносят в сосуд с растворителем, сосуд закрывают крышкой и помещают в термостат.

По достижении температурного равновесия (примерно через 30 *мин*) устанавливают при помощи регулировочного стержня жидкость в капиллярах осмометра на одном уровне и этот момент принимают за начало измерений. Разность уровней Δh регистрируют каждый час и продолжают измерения до тех пор, пока Δh не достигнет постоянной величины в пределах $\pm 0{,}005 \div 0{,}01$ *см*. Это равновесное значение не должно изменяться в продолжение 3—4 *ч*.

По окончании опыта осмометр освобождают от раствора полимера и неоднократно споласкивают и заполняют растворителем для отмывки мембран от полимера.

В табл. 9 приведена форма записи опытных данных при измерении осмотического давления растворов полимера. (Измерения проводят не менее чем для четырех концентраций.)

Таблица 9

Измерение осмотического давления

Дата . . . .
Опыт № . . . .
Мембрана . . . .
$C'_1 = 0{,}340$ г/100 г . . . .

Полимер — полистирол
Растворитель — толуол
Температура $30 \pm 0{,}01°$ С

ΔT	τ	h_1	h_2	Δh
1,120	0	2,575	0,775	1,800
1,130	18	1,755	0,775	0,980
1,120	19	1,735	0,775	0,960
1,110	20	1,715	0,775	0,960
1,130	21	1,715	0,775	0,960

Обработка результатов измерений

Определение предельного значения приведенной разности уровней. В полученные значения равновесной разности уровней Δh для растворов четырех концентраций вводят поправки на асимметрию δh:

	C_1'	C_2'	C_3'	C_4'
$\Delta h_{ср}$	0,960	1,640	2,830	3,730
δh	0,010	0,015	0,045	0,000
$\Delta h - \delta h$	0 950	1,660	2,790	3,730

Делят значения (Δh — δh) на соответствующие концентрации раствора и составляют таблицу по форме табл. 10.

Таблица 10

Определение предельного значения приведенной разности уровней

C'	$(C')^2$	Δh	$\left(\frac{\Delta h}{C'}\right)_{эксп}$	$\left(\frac{\Delta h}{C'}\right)_{выч}$	$\left(\frac{\Delta h}{C'}\right)_{эксп} - \left(\frac{\Delta h}{C'}\right)_{выч}$	$\left[\left(\frac{\Delta h}{C'}\right)_{эксп} - \left(\frac{\Delta h}{C'}\right)_{выч}\right]^2$
0,340	0,115	0,95	2,798	2,749	0 049	$2401 \cdot 10^{-6}$
0,578	0,334	1,66	2,872	2,903	—0,031	$961 \cdot 10^{-6}$
0,990	0,827	2,79	3,068	3,116	—0,048	$2304 \cdot 10^{-6}$
1,127	1,270	3,73	3,311	3,256	0,055	$3025 \cdot 10^{-6}$

Примечание. Под величиной Δh подразумевается исправленное ее значение ($\Delta h - \delta h$).

По данным табл. 10 строят график зависимости $\Delta h/C'$ от C' (рис. 37) и экстраполируют полученную прямую к нулевой концентрации. Прямая отсекает на оси ординат отрезок, соответствующий предельному значению приведенной разности уровней $[\Delta h/C']$.

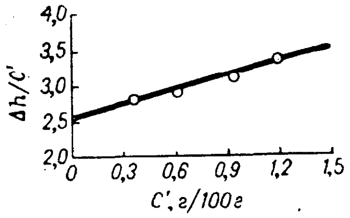


Рис. 37. Зависимость $\Delta h/C'$ от C'.

Если зависимость $\Delta h/C'$ от C' нелинейна, то для более точной экстраполяции к нулевой концентрации строят график зависимости $\sqrt{\Delta h/C'}$ от C'. При этом получают прямую, пересечение которой с осью ординат дает значение $[\sqrt{\Delta h/C'}]$. При возведении этой величины в квадрат получают искомую величину $[\Delta h/C']$.

Чтобы вычислить молекулярный вес по уравнению $\overline{M}_n = \frac{RT}{\left[\frac{\pi}{C}\right]}$, нужно перейти от найденной величины $[\Delta h/C']$ к величине $[\pi/C]$ (в *атм·см³/г*). Поскольку $\pi = \frac{\Delta h \rho}{1033{,}3}$, а $C = \frac{C'\rho}{100}$ (в *г/мл*), где ρ — плотность раствора, получаем:

$$\left[\frac{\pi}{C}\right] = \left[\frac{\Delta h}{C'}\right] \frac{\rho \cdot 100}{1033{,}3\rho} = \frac{1}{10{,}333}\left[\frac{\Delta h}{C'}\right]$$

Вычисление молекулярного веса

Подставив в уравнение $\overline{M}_n = \frac{RT}{[\pi/C]}$ выведенное выше значение $[\pi/C]$, получим:

$$\overline{M}_n = 10{,}333 \frac{RT}{\left[\frac{\Delta h}{C'}\right]}$$

В приведенном примере $[\Delta h/C'] = 2{,}530$, $T = 303°$ К, $\overline{M}_n = 101\,600 \approx 1 \cdot 10^5$.

Метод светорассеяния

Измерение рассеяния света растворами полимеров — один из важнейших методов определения средневесового молекулярного веса $\overline{M}_w$ полимеров в интервале $1 \cdot 10^4 — 1 \cdot 10^7$. Широкое применение получил метод Дебая, при котором используют визуальный нефелометр, предназначенный для измерения интенсивности рассеянного света раствором под углом 90° и асимметрии светорассеяния под углами 45 и 135° к падающему световому пучку *.

Согласно теории рассеяния света при прохождении светового пучка через раствор полимера в молекулах растворителя и растворенного вещества индуцируются электрические диполи. Величина дипольных моментов молекул изменяется с частотой световых колебаний. Эти диполи являются вторичными источниками излучения с той же длиной световой волны и обусловливают рассеяние света.

Для определения молекулярного веса необходимо измерить величину R_Θ, называемую приведенной интенсивностью рассеяния и пропорциональную отношению интенсивности света i_Θ, рассеянного единицей объема среды под углом Θ, к интенсивности падающего светового пучка I_0.

Величина R_Θ складывается из двух составляющих, одна из которых относится к растворителю R'_Θ, а другая — к растворенному полимеру R''_Θ. При этом возможны два случая:

1) размер молекул полимера значительно меньше длины световой волны;

2) молекулы полимера по величине сравнимы с длиной световой волны.

В первом случае величина R''_Θ, называемая избыточным рассеянием, зависит от угла Θ следующим образом:

$$R''_\Theta = (1 + \cos^2 \Theta)\, R''_{90} \qquad (1)$$

т. е. рассеяние симметрично относительно угла $\Theta = 90°$.

---

* К. З. Фаттахов, В. Н. Цветков, О. В. Калинистов, ЖЭТФ, 26, вып. 3, 1954, стр. 345, 361.

Величина R'' связана с молекулярным весом M следующим соотношением:

$$(1+\cos^2\Theta)\frac{KC}{R''_\Theta}=\frac{1}{M}+2A_2C+\ldots \qquad (2)$$

где K — постоянная величина для данной системы полимер — растворитель

$$K=\frac{2\pi^2n^2}{\lambda^4N}\left(\frac{\partial n}{\partial C}\right)^2 \qquad (3)$$

C — концентрация раствора;

A_2 — второй вириальный коэффициент в выражении зависимости осмотического давления от концентрации раствора;

n — показатель преломления раствора;

λ — длина волны падающего света в вакууме;

N — число Авогадро.

При $\Theta = 90°$ и бесконечном разведении уравнение (1) принимает вид:

$$\lim_{C\to 0}\left(\frac{KC}{R''_{90}}\right)=\left[\frac{KC}{R''_{90}}\right]=\frac{1}{M}$$

Таким образом, для определения молекулярного веса полимера необходимо измерить под углом 90° приведенные интенсивности рассеяния раствора R_{90} при различных концентрациях и растворителя R'_{90}.

Построив график зависимости KC/R''_{90} от C, экстраполяцией полученной прямой к нулевой концентрации находят обратную величину молекулярного веса полимера $1/M$.

При измерении светорассеяния желательно выбирать такой растворитель, для растворов в котором коэффициент A_2 равен (или близок) нулю. В этом случае экстраполяция к нулевой концентрации может быть осуществлена более надежно. Кроме того, из уравнений (2) и (3) следует, что величина R''_Θ прямо пропорциональна квадрату величины $\partial n/\partial C$. Поэтому для определения молекулярного веса полимеров методом светорассеяния при прочих равных условиях отдают предпочтение тому растворителю, для растворов в котором значение $\partial n/\partial C$ больше.

Во втором случае, когда размеры молекул полимера больше одной двадцатой длины световой волны, вследствие интерференции света, рассеиваемого различными частями макромолекулы, нарушается симметрия рассеяния относительно угла 90°. Для таких растворов соотношение (2) неприменимо.

Учитывая влияние интерференции света, рассеиваемого различными частями макромолекул, на угловое распределение избыточного рассеяния R''_Θ, получают выражение (по Дебаю):

$$(1+\cos^2\Theta)\frac{KC}{R''_\Theta}=\frac{1}{MP(\Theta)}+2A_2C \qquad (4)$$

где $P(\Theta)$ — функция рассеяния как фактор внутренней интерференции, определяемый как отношение приведенной интенсивности рассеяния под углом, равным нулю:

$$P(\Theta)=\frac{R_\Theta}{R_0}$$

Макромолекулы большинства полимеров при достаточно большом числе мономерных звеньев (степень полимеризации больше 100) принимают в растворе вид беспорядочно свернутых клубков. Для таких молекул

$$P(\Theta)=\frac{2}{U^2}(e^{-U}-1+U) \quad (5)$$

причем

$$U=\frac{8\pi^2}{3}\cdot\frac{\overline{h^2}}{\lambda_1^2}\sin^2\frac{\Theta}{2} \quad (6)$$

где $\overline{h^2}$ — средний квадрат расстояния между концами полимерной цепи;

λ_1 — длина световой волны в растворе, равная отношению длины световой волны в вакууме λ к показателю преломления раствора n.

Разложив экспоненциальный член e^{-U} в уравнении (5) в ряд по степеням U, получили выражение:

$$P(\Theta)=1-\frac{U}{3}+\frac{1}{12}U^2\ldots \quad (7)$$

Если $\Theta = 0$, то согласно уравнению (6) $U = 0$ и по уравнению (7) $P(\Theta) = 1$. В этом случае уравнения (2) и (4) совпадают.

При измерениях светорассеяния под другими углами для вычисления молекулярного веса рассеивающих частиц необходимо определить $P(\Theta)$. Для этого измеряют отношение интенсивностей рассеяния света раствором под двумя углами, симметричными относительно угла 90°;

$$Z=\frac{i_\Theta}{i_{\pi-\Theta}}$$

Вводят понятие о коэффициенте асимметрии избыточного рассеяния, т. е. рассеяния света молекулами растворенного полимера Z'':

$$Z''=\frac{i''_{\Theta''}}{i''_{\pi-\Theta''}}$$

Между Z и Z'' существует зависимость:

$$Z''\approx Z+(Z-1)\frac{\sqrt{Z}}{X}$$

где X — отношение интенсивностей рассеяния света молекулами полимера и молекулами растворителя под углом 90° к падающему световому пучку.

$$X=\frac{i''_{90}}{i'_{90}}=\frac{R''_{90}}{R'_{90}}$$

Для угла $\Theta = 45°$ и, следовательно, $\pi - \Theta = 135°$ имеем

$$Z''=\frac{i''_{45}}{i''_{135}}=\frac{R''_{45}}{R''_{135}}$$

Величины Z и Z'' изменяются с концентрацией раствора C.

Предел отношения R''_{45}/R''_{135} при концентрации раствора, стремящейся к нулю, называют характеристическим значением коэффициента асимметрии избыточного рассеяния $[Z]$:

$$[Z]=\lim_{C\to 0}\frac{R''_{45}}{R''_{135}}$$

Для разбавленных растворов полимеров величины Z'' и $[Z]$ связаны уравнением:

$$\frac{1}{Z''-1}=\frac{1}{[Z]-1}+\frac{2A_2M\,[Z]\,P\,(135)}{[Z]-1}\cdot C$$

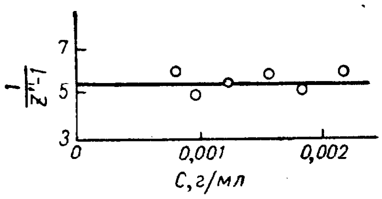


Рис. 38. Зависимость $1/(Z''-1)$ от C.

Поэтому $[Z]$ может быть определено экстраполяцией зависимости $1/(Z''-1)$ от C к нулевой концентрации (рис. 38).

По величине $[Z]$ находят значение $1/P$ (90). Для установления величины $1/P$ (90), отвечающей найденному значению $[Z]$, удобно пользоваться графиком (рис. 39). Зная величину $[Z]$, можно найти также среднеквадратичное расстояние между концами полимерной цепи $(\bar{h}^2)^{1/2}$, для чего на графике (рис. 39) находят значение $(\bar{h}^2)^{1/2}/\lambda$. Умножив эту величину на длину световой волны λ, соответствующую пропусканию светофильтра, установленного в фотометре, и разделив ее на показатель преломления растворителя h, получают значение $(\bar{h}^2)^{1/2}$.

Для определения молекулярного веса полимера по методу Дебая измеряют полную приведенную интенсивность рассеяния света раствором под углом 90°, т. е. R_{90} и отношение интенсивностей рассеяния света под углами 45 и 135°. Измерения R_{90} и i_{45}/i_{135} выполняют не менее чем при 4—5 концентрациях раствора полимера. Для $\Theta = 90°$ уравнение (4) принимает вид:

$$\frac{KC}{R''_{90}}=\frac{1}{MP\,(90)}+2A_2C$$

Для того чтобы найти R''_{90}, из измеренной приведенной интенсивности полного рассеяния R_{90} вычитают приведенную интенсивность рассеяния света растворителем R'_{90}. Чтобы вычислить K по уравнению

(3), надо измерить показатель преломления растворителя и инкремент показателя преломления раствора $\partial n/\partial C$ для той же длины волны λ, при которой измеряли R_{90} и i_{45}/i_{135}.

Экстраполяцией зависимости KC/R''_{90} от C к нулевой концентрации получают:

$$\left[\frac{KC}{R''_{90}}\right] = \frac{1}{MP(90)} = \frac{1}{M'}$$

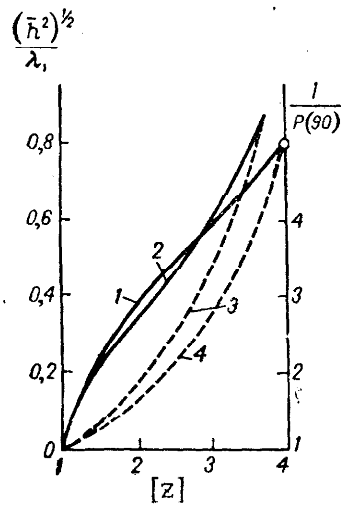


Рис. 39. Зависимости $1/P$ (90) от $[Z]$ (– – –) и $(h^2)^{1/2}\,\lambda_1$ от $[Z]$ (———) для монодисперсного (*1*, *4*) и полидисперсного (*2*, *3*) полимеров.

Величину M' называют кажущимся молекулярным весом, $\overline{M}_w$ вычисляют по следующей формуле:

$$\overline{M}_w = M' \frac{1}{P(90)}$$

Для определения молекулярного веса по методу Дебая необходимо следующее основное оборудование: нефелометр для измерения светорассеяния под тремя углами, рефрактометр ИРФ-23 или дифференциальный рефрактометр.

Работа на всех приборах, предназначенных для определения молекулярного веса методом светорассеяния, и обработка экспериментальных данных требуют специальной подготовки и высокой квалификации. Приборы обслуживаются соответствующим персоналом. Поэтому образцы исследуемых полимеров следует передавать в лабораторию (или группу) физико-химических испытаний. С подробной методикой измерений можно ознакомиться в специальной литературе.

Определение полидисперсности полимеров

Независимо от метода получения все полимеры являются смесью полимергомологов различного молекулярного веса. Выделить фракции, состоящие из макромолекул одинакового молекулярного веса, не удается даже многократным разделением. Поэтому обычно полимер разделяют на отдельные фракции, содержащие относительно близкие по молекулярному весу макромолекулы, устанавливают содержание каждой фракции в исследуемом полимере и определяют средний молекулярный вес фракции. По полученным данным строят кривые молекулярно-весового распределения (МВР).

Наиболее распространенными методами фракционирования благодаря простоте и доступности являются методы дробного осаждения и дробного растворения в различных вариантах.

Методы фракционирования основаны на том, что растворимость одинаковых по химическому строению полимеров в одних и тех же растворителях уменьшается с увеличением молекулярного веса. Более низкомолекулярные продукты разделяются значительно легче, чем высокомолекулярные. Для разделения полимеров на узкие фракции следует применять разбавленные (0,5—2%) растворы.

Важнейшее условие получения воспроизводимых результатов при фракционировании любым методом — строгое соблюдение и регулирование температуры. Образцы полимеров перед фракционированием должны быть тщательно очищены от примесей переосаждением и последующей сушкой в вакууме при возможно более низкой температуре. (Для получения однородного и легко фильтрующегося осадка при переосаждении следует приливать *раствор полимера* в *осадитель* при энергичном перемешивании).

Так как фракционирование любым методом является очень длительной операцией, при работе с некоторыми полимерами, чувствительными к воздействию тепла, света и кислорода воздуха, необходимо соблюдать меры предосторожности, чтобы предотвратить процессы деструкции и структурирования, которые могут сильно повлиять на результаты.

Фракционирование методом дробного осаждения

Сущность метода дробного осаждения сводится к выделению из раствора полимера более высокомолекулярной части нарушением термодинамического равновесия системы. Это может быть достигнуто ступенчатым изменением состава растворителя (добавка осадителя) или концентрации раствора (испарение части растворителя при постоянной температуре), а также понижением температуры. Однородность фракций по молекулярному весу определяется концентрацией используемого раствора полимера; чем меньше концентрация, тем уже выделяемая фракция.

Обычно при осаждении стараются получить небольшие, по возможности одинаковые по массе фракции с последовательно снижающимся молекулярным весом.

Можно использовать обратный порядок. Из раствора осаждают бо́льшую часть полимера (добавкой осадителя, испарением растворителя, понижением температуры). Из отделенной жидкой фазы выделяют низкомолекулярную фракцию. Осадок, полученный при первом осаждении, растворяют и снова осаждают из него бо́льшую часть полимера и т. д.

Результаты при любом варианте разделения зависят от выбора растворителя (или смеси растворитель — осадитель), концентрации раствора, соблюдения температурных условий и тщательности в работе.

Растворитель и осадитель должны неограниченно смешиваться во всем диапазоне рабочей температуры. Осаждение должно происходить

не слишком резко, но вместе с тем достаточно полно при добавке сравнительно небольших количеств осадителя.

Универсальной методики дробного осаждения, пригодной для всех систем полимер — растворитель, не существует. Растворитель и осадитель подбирают опытным путем. Вначале проверяют смешиваемость растворителя и осадителя, затем проводят пробное осаждение до появления мутности и проверяют осаждение испарением разбавленной фазы. Количество осажденного полимера должно составлять не менее 90% от исходной навески полимера.

Проведение фракционирования

Фракционирование можно проводить в конической колбе с механической мешалкой и воронкой для ввода растворителя и осадителя или в приборе, изображенном на рис. 40.

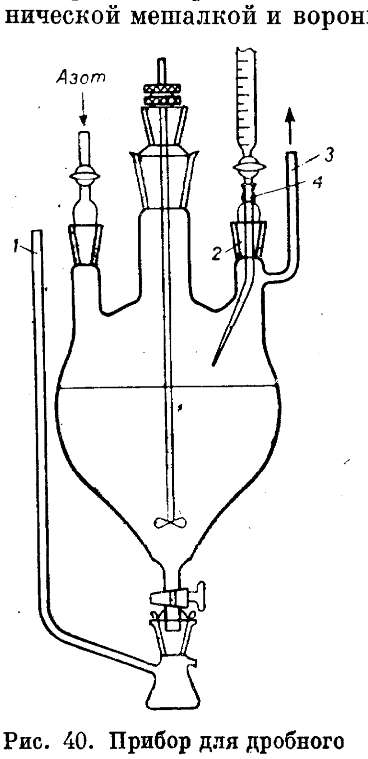


Рис. 40. Прибор для дробного осаждения:

1, 3 — уравнительные трубки; 2 — тубус для бюретки; 4 — эластичная муфта.

Образец полимера растворяют в жидкости, неограниченно растворяющей все его фракции. Полученный гомогенный раствор термостатируют при 20—25° С, а затем при перемешивании осторожно по каплям добавляют к нему осадитель до появления неисчезающей мути (количество добавленного осадителя записывают). Не прекращая перемешивания, раствор нагревают до исчезновения мути, затем медленно охлаждают до 20—25° С (или более низкой температуры), выключают мешалку и дают выделившемуся полимеру осесть (время осаждения для разных полимеров различно и может длиться от десятков минут до нескольких дней). При отстаивании образуются две фазы с резкой поверхностью раздела. Нижняя гелеобразная фаза представляет собой наиболее высокомолекулярную фракцию, содержащую небольшое количество обеих жидкостей, в которых она набухает. Верхняя — раствор смеси остальных фракций полимера. При использовании для фракционирования колбы раствор отделяют от геля декантацией; при использовании прибора — гелеобразную фракцию сливают через нижний кран в колбу.

Затем гель растворяют в очень небольшом количестве растворителя и при перемешивании выливают в 10-кратный объем осадителя. Полимер промывают несколько раз осадителем, жидкость деканти-

руют, осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр № 3 (или № 4), промывают снова несколько раз осадителем и переносят во взвешенный бюкс. Оставшийся на фильтре полимер растворяют в нескольких каплях растворителя и раствор присоединяют к осадку в бюксе. Бюкс помещают в вакуум-шкаф и сушат до постоянной массы при 40—60° С и остаточном давлении 1 *мм рт. ст.*

Остаток полимера из колбы, в которой растворялся гель, смывают растворителем и взвешивают после испарения растворителя. Результат взвешивания прибавляют к массе выделенной фракции.

Из жидкой фазы добавкой осадителя при тех же условиях выделяют следующую фракцию и т. д. Операцию осаждения повторяют до разделения образца на необходимое число фракций. В конце фракционирования раствор становится слишком разбавленным, поэтому последнюю фракцию выделяют, полностью испаряя жидкость. Для уменьшения потерь полимера фракционирование следует проводить, пользуясь только двумя колбами и отдельными стаканами для каждой фракции.

Оптимальная объемная доля осадителя в момент появления мути в результате выделения из раствора наиболее высокомолекулярной фракции полимера (поры осаждения) составляет 10—15%. Исходную концентрацию и емкость сосуда для фракционирования определяет молекулярный вес полимера. Ниже приведены начальные концентрации C_0 и емкости сосудов V для фракционирования полимеров с различным средним молекулярным весом, рассчитанные для получения выделяемой фракции в количестве 100—300 *мг*:

$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$	100—700	700—2000	>2000
C_0, *г*/100 *мл*	2,0—1,0	1,0—0,25	0,25—0,1
V, *мл*	300	750	1000—2000

Результаты фракционирования записывают по форме, приведенной ниже.

Фракционирование методом дробного осаждения

Опыт № . . . . . .

Начало опыта . . . . . .

Конец опыта . . . . . .

Полимер—полистирол (m, *г* . . . ; $[\eta]$ . . . ; $\bar{M}_v$ . . . .)

Растворитель—метилэтилкетон (m, *г* . . .)

Осадитель—метиловый спирт . . . .

Концентрация раствора, % . . . .

Температура добавления осадителя, °С . .

Температура растворения мути, °С . . . .

Температура осаждения фракций, °С . . .

Продолжительность осаждения каждой фракции, *мин* . . . .

Первичное фракционирование		Повторное фракционирование				
Номер фракции	m, *г*	Номер фракции *	m, *г*	$w \cdot 10^2$	$[\eta]$	$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$

* Номер фракции при повторном фракционировании обозначают дробью, в числителе которой записывают номер первичной фракции, а в знаменателе—порядковый номер повторной фракции. Так, при фракционировании второй фракции образуются повторные фракции 2/1; 2/2; 2/3 и т. д.

Весовую долю каждой фракции w_i находят из следующего соотношения:

$$w_i = \frac{m_i}{\sum m_i}$$

где m_i — масса фракции;

Σ_{mi} — сумма масс всех полученных фракций.

После определения молекулярных весов и весовых долей всех фракций составляют новую таблицу, в которой суммируют полученные результаты фракционирования, располагая фракции по мере возрастания величин [η] и $\overline{M}_v$. Фракции с одинаковыми или очень близкими значениями [η] и $\overline{M}_v$ рекомендуется объединять.

Процессы выделения и переосаждения фракций связаны с некоторыми потерями полимера. Фракционирование можно считать удовлетворительным, если потери не превышают 5—8% от массы исходного полимера, т. е. когда $\sum m_i/m = 92 \div 95\%$.

Другой способ проверки правильности фракционирования состоит в следующем. Весовую долю каждой фракции w_i умножают на значение $[\eta]_i$, полученное для этой фракции. Сумма произведений $\sum w_i\,[\eta]_i$ для всех фракций должна быть равна характеристической вязкости нефракционированного полимера:

$$[\eta]_{нефр} = \sum w_i\,[\eta]_i$$

В новую таблицу вводят графу $w\,[\eta]\cdot 10^2$. Если величина [η], вычисленная на основе фракционирования, больше значения [η], найденного для исходного полимера, то это указывает на потерю самых низкомолекулярных фракций.

Фракционирование методом дробного растворения

Сущность метода состоит в том, что полимер обрабатывают смесями растворителя с осадителем (или порциями растворителя), в которых доля растворителя постепенно возрастает. (Пригодность смеси растворитель — осадитель предварительно проверяют путем определения кривой растворимости.) При этом сначала растворяется самая низкомолекулярная фракция, а затем все более и более высокомолекулярные. Для улучшения разделения фракций и сокращения времени, необходимого для установления равновесия между раствором и экстрагируемым полимером, увеличивают поверхность их соприкосновения и уменьшают толщину слоя полимера.

При разделении дробным растворением полимеров с большим числом водородных связей необходимо применять метод постепенного повышения температуры, а не метод изменения состава растворителя.

Продолжительность обработки полимера смесью данного состава тем больше, чем больше молекулярный вес фракционируемого образца.

Этот метод удобен для фракционирования полимеров сравнительно небольшого молекулярного веса. Для высокомолекулярных полимеров применимость метода ограничивается увеличением времени установления равновесия и склонностью полимеров к набуханию, затрудняющему экстрагирование.

В качестве подложки можно использовать насадку для ректификационных колонок из металлических или стеклянных спиралей. На них можно быстро получить сухую пленку полимера равномерной толщины.

Проведение фракционирования

Для фракционирования обычно используют круглодонную колбу с мешалкой, стаканы с пришлифованными пробками, приборы Сокслета или другие приборы для непрерывной экстракции.

Вначале на насадку наносят пленку полимера. Оптимальную толщину пленки получают при равномерном распределении 1 *г* полимера на площади около 1000 *см*^{2}. Такую поверхность имеет металлическая насадка объемом 70 *см*^{3} из нихромовой проволоки диаметром 0,2 *мм* с 6—7 витками в спирали или стеклянная насадка объемом 55—60 *см*^{3} с диаметром нитей 0,5 *мм* и с числом витков 1—2. Объем экстрагирующей смеси должен быть таким, чтобы уровень жидкости был несколько выше уровня насадки.

Отмеренное количество насадки промывают растворителем, сушат, взвешивают, насыпают ровным слоем на дно кристаллизатора диаметром 15—20 *см* и заливают раствором, содержащим 1 *г* полимера в 50—100 *мл* растворителя. После медленного испарения растворителя в вытяжном шкафу насадку осторожно с помощью стеклянной палочки отделяют от дна кристаллизатора, переносят во взвешенную чашку Петри и сушат до постоянной массы в вакууме при 50—60° С.

Высушенную и взвешенную насадку с нанесенной на ней пленкой полимера насыпают в колбу и заливают первую смесь растворителя с осадителем (или небольшое количество растворителя). Колбу помещают в термостат и содержимое ее перемешивают необходимое время. Экстракт отделяют и выделяют от него полимер испарением смеси сначала на водяной бане в вытяжном шкафу до объема 10—15 *мл*, а затем в вакууме, создаваемом водоструйным насосом, при 50—60° С. В экстрактор заливают очередную порцию смеси с большей растворяющей способностью и повторяют описанную выше операцию.

Экстрагирование продолжают, постепенно увеличивая долю растворителя в смеси до 100%. Залитую растворителем насадку оставляют на ночь, чтобы обеспечить полное растворение наиболее высокомолекулярной фракции.

Полученные результаты записывают в таблицу по приведенной ниже форме.

Фракционирование методом дробного растворения

Опыт № . . . . . .

Начало опыта . . . . . .

Конец опыта . . . . . .

Полимер—полистирол (m, *г* . . . ; $[\eta]$ . . .;, $\bar{M}_v$ . . . .)

Насадка (V, *см*³ . .; S, *см*² . . . .)

Масса сосуда с насадкой и полимером, *г*

Масса сосуда с насадкой, *г* . . . .

Растворитель—бензол . . . .

Осадитель—метиловый спирт . . . .

Температура, °С . . . . . .

Продолжительность экстракции каждой фракции, *мин* . . . .

№ фракции	Состав смеси, объемн. %		m, *г*	$w \cdot 10^2$	$[\eta]$	$\bar{M}_v$	$[\eta]\, w \cdot 10^2$
	C_6H_6	CH_3OH					

Правильность полученных результатов проверяют соотношениями $\sum m_i/m$ и $[\eta]_{\text{нефр}} = \sum w_i\, [\eta]$ (см. Метод дробного осаждения).

Построение кривых молекулярно-весового распределения

Интегральная кривая. Интегральная кривая молекулярно весового распределения показывает, как изменяются суммарные весовые доли фракций полимера W с изменением их молекулярного веса или $[\eta]$ (если константы K и α в уравнении $[\eta] = KM^{\alpha}$ неизвестны).

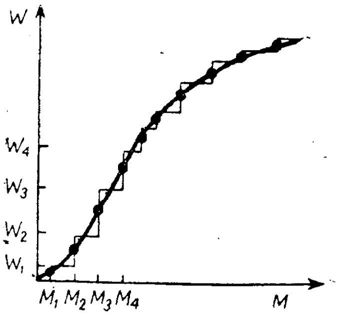


Рис. 41. Способ построения интегральной кривой.

Число точек, по которым строят кривую, равно числу полученных фракций. Если весовые доли отдельных фракций сильно отличаются, то для надежного проведения кривой необходимо иметь 15—16 фракций. Если весовые доли близки по величине, то достаточно 10 фракций.

Вычисляют суммарные весовые доли фракций $W = \sum w_i$, расположенных в порядке возрастания молекулярных весов, и строят график зависимости W от M. Через первую из полученных точек с абсциссой M_1 и ординатой $W_1 = w_1$ проводят прямую, параллельную оси абсцисс, до пересечения с ординатой второй точки (W_2, M_2), причем $W_2 = w_1 + w_2$; через вторую точку до пересечения с ординатой третьей точки (W_3 и M_3) и т. д. В результате получают кривую, изображенную на рис. 41. Высота каждой ступеньки представляет собой весовую долю соответствующей фракции полимера, а ширина ступеньки — интервал молекулярных весов между двумя последовательными фракциями.

Предполагают, что МВР каждой фракции симметрично относительно ее среднего молекулярного веса и что фракция не содержит молекул с молекулярным весом, бо́льшим, чем средний молекулярный вес последующей фракции, и в ней отсутствуют молекулы с молекулярным весом, меньшим, чем средний молекулярный вес предыдущей фракции. Делят высоту ступеньки пополам и через полученные средние точки проводят плавную кривую, имеющую обычно S-образную форму, которая и будет интегральной кривой МВР.

Из сказанного выше следует, что ординаты средних точек вертикальных ступенек (ординаты интегральной кривой МВР) представляют собой так называемую исправленную суммарную весовую долю i-той фракции:

$$W_i' = \frac{w_i}{2} + \sum_{1}^{i-1} w$$

Для построения интегральной кривой в этом случае вычисляют значения W' для всех полученных фракций, составляют таблицу и по данным таблицы строят график зависимости W' от M_v.

№ фракции	$W \cdot 10^2$	$W' \cdot 10^2$	$\overline{M}_v \cdot 10^{-3}$

Первый способ построения интегральной кривой имеет иллюстративный характер, на практике предпочтительнее второй способ.

С помощью интегральной кривой можно проверить результаты фракционирования и оценить степень неоднородности полимера, а также сравнить разные способы фракционирования и определения МВР.

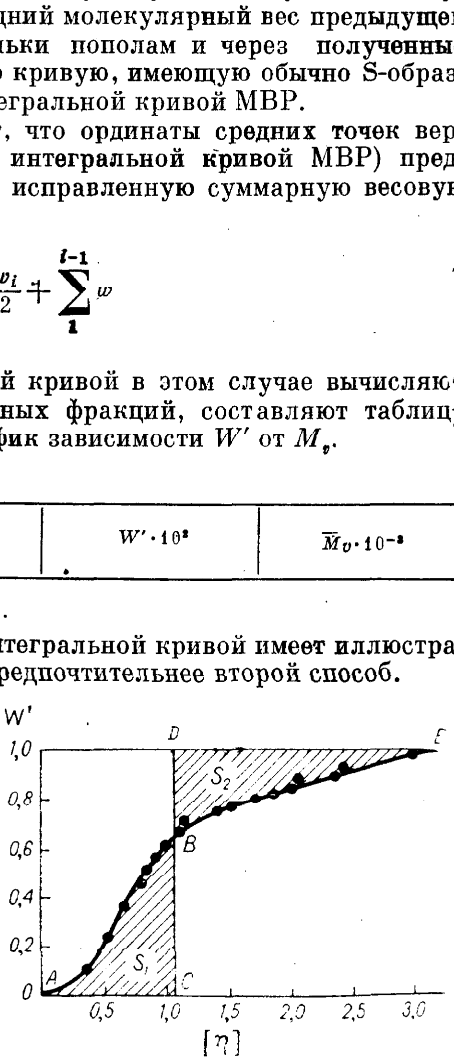


Рис. 42. Проверка результатов фракционирования с помощью интегральной кривой.

Для контроля результатов фракционирования в точке оси абсцисс, соответствующей молекулярному весу (или [η]) нефракционированного полимера, восстанавливают перпендикуляр до пересечения с интегральной кривой (рис. 42). При точном фракционировании и правильном построении интегральной кривой площадь, ограниченная этим перпендикуляром, осью абсцисс и частью кривой, находящейся слева от перпендикуляра, должна быть равна площади,

ограниченной продолжением перпендикуляра, находящейся от него справа ветвью кривой и горизонтальной прямой, проведенной через ось ординат в точке $W' = 1,0$ (для облегчения вычисления площадей кривую обычно строят на миллиметровой бумаге). Вместо вычисления площадей S_1 и S_2 их соотношение можно определить взвешиванием. Для этого построенный график переводят на кальку и взвешивают на аналитических весах треугольники, вырезанные из кальки.

Дифференциальная кривая. Более наглядное представление о МВР дает дифференциальная кривая, выражающая зависимость dW'/dM от M (рис. 43). Ее ординаты находят графическим диффе-

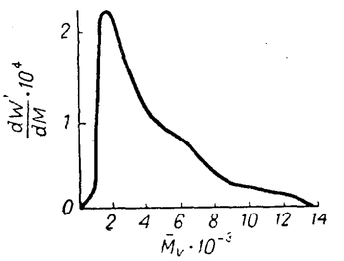


Рис. 43. Дифференциальная кривая.

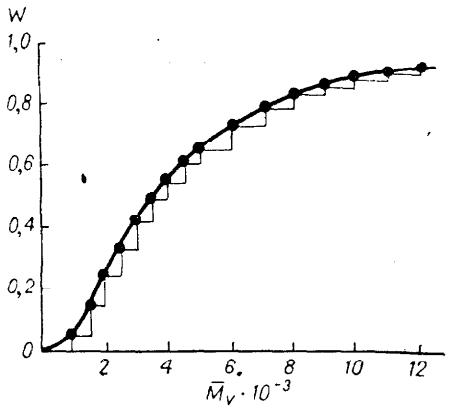


Рис. 44. Приближенный способ дифференцирования.

ренцированием интегральной кривой или приближенным способом дифференцирования.

По первому способу на интегральной кривой наносят ряд точек и через эти точки проводят касательные. Отношение разностей ординат двух произвольно выбранных точек на касательных к разности абсцисс этих точек (в соответствующих масштабах) дает значение dW'/dM в данной точке.

Более простым и быстрым, хотя и менее строгим является следующий способ нахождения $\Delta W'/\Delta M$. Из выбранных на интегральной кривой точек для дифференцирования опускают перпендикуляры на ось абсцисс и через каждую точку проводят прямую, параллельную оси абсцисс, до пересечения с ординатой предыдущей точки (рис. 44). Отношение величины отрезка ординаты к величине отрезка абсциссы, образующих стороны каждого из полученных таким образом треугольников (в соответствующих масштабах), дает значение $\Delta W'/\Delta M$ в выбранной точке интегральной кривой. Полученные значения $\Delta W'/\Delta M$ тем ближе к значениям dW'/dM, чем ближе друг к другу выбранные точки.

Определенные таким образом значения dW'/dM (или $\Delta W'/\Delta M$) и $\overline{M}_v$ сводят в таблицу и по ним строят дифференциальную кривую. Точка перегиба интегральной кривой соответствует максимуму на дифференциальной кривой. Ширина пика дифференциальной кривой характеризует полидисперсность полимера. Дифференциальная кривая, как и интегральная, может быть построена не по молекулярным весам, а по характеристическим вязкостям. Для построения дифференциальной кривой берут не менее 12—15 точек. В начале и на перегибах кривой точки берут более близко друг к другу, в остальных ее частях — через равные интервалы молекулярных весов.

Фракционирование распределением полимера между двумя несмешивающимися жидкостями

Фракционирование высокомолекулярных соединений можно также проводить распределением между двумя несмешивающимися растворителями. При этом происходит обогащение той жидкости, в которой молекулы имеют меньшую потенциальную энергию (большая теплота растворения).

Если C_1 и C_2 — концентрации полимера в соответствующих фазах и E — разность энергий (на 1 *моль* растворенного вещества), то

$$\frac{C_1}{C_2} = e^{E/RT}$$

Величина E, согласно Брэнстеду, в данном гомологическом ряду возрастает пропорционально молекулярному весу или степени полимеризации $E = P^{\varepsilon}$, где ε — внутренняя энергия структурной единицы; P — степень полимеризации.

Тогда

$$\frac{C_1}{C_2} = e^{P^{\varepsilon}/RT}$$

и, значит, распределение будет в сильной степени зависеть от степени полимеризации. Эффект разделения тем больше, чем больше разность энергий двух фаз.

Растворители, используемые для фракционирования, концентрацию полимера и оптимальную температуру подбирают опытным путем.

Проведение фракционирования

К раствору полимера добавляют второй растворитель, смесь эмульгируют, дают ей отстояться и разделяют слои. Из верхнего слоя испарением удаляют второй растворитель и замеряют объем оставшегося первого растворителя, из которого затем осаждают полимер в соответствующий осадитель. Из нижнего слоя испарением удаляют второй растворитель и для поддержания постоянной концентрации полимера добавляют первый растворитель.

Операции повторяют до выделения необходимого числа фракций. Можно разделить полимер сначала, например, на две фракции, а затем разделить их на более мелкие. Для выделенных фракций определяют молекулярный вес или [η] и строят кривые молекулярно-весового распределения.

Для проведения фракционирования можно использовать приборы, рекомендуемые для дробного осаждения. Обработка полученных данных, форма записи результатов и построение кривых МВР аналогичны приведенным на стр. 179, 182.

Различными исследователями для фракционирования по этому методу в качестве растворителей были использованы:

1) для полигексаметиленадипинамида — фенол и вода;

2) для низкомолекулярного полиэтилентерефталата — *М*-крезол и вода;

3) для полистирола — ксилол и полиметиленоксид с молекулярным весом 280;

4) для поликапроамида — *м*-крезол и лигроин, а также вода и этиленгликоль; в последнем случае между двумя несмешивающимися жидкостями наблюдалось образование коацервата, состоящего из полимера, воды, гликоля и фенола.

Этот метод в ряде случаев дает более четкое разделение, чем методы дробного осаждения и растворения. Неудобство метода заключается в трудности подбора соответствующей пары растворителей (или их смеси).

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

Получение мономеров и высокомолекулярных соединений

Глава V

Синтез некоторых мономеров

Работа № 1

Получение дихлорангидридов адипиновой и себациновой кислот

Хлорангидриды карбоновых кислот можно получить действием на кислоты треххлористого и пятихлористого фосфора, хлорокиси фосфора и хлористого тионила. Наиболее удобным реагентом является хлористый тионил, образующий только газообразные побочные продукты:

$$RCOOH + SOCl_2 \longrightarrow RCOCl + SO_2 + HCl$$

Хлористый тионил перед употреблением перегоняют; кислоты, если это необходимо, очищают перекристаллизацией и сушат при 105—110° С.

Реактивы

Адипиновая или себациновая кислота, 0,5 *моль*
$SOCl_2$, 1,5 *моль*
NaOH, 10% раствор

Приборы

Прибор для синтеза хлорангидридов (рис. 45)
Хлоркальциевая трубка
Промывная склянка
Холодильник Либиха
Форштосс с отводом
Колба круглодонная емкостью 150 *мл*

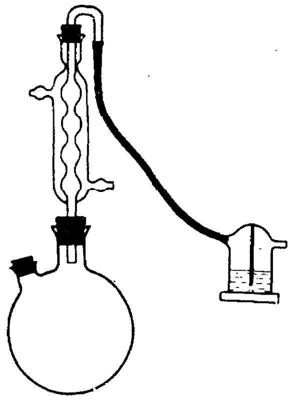


Рис. 45. Прибор для синтеза хлорангидридов.

Проведение опыта

В реакционную колбу загружают кислоту и хлористый тионил. Смесь постепенно нагревают на водяной бане до 40—50° С и выдерживают при этой температуре до прекращения выделения SO_2 и HCl (см. Примечание 1). Затем обратный холодильник заменяют прямым и отгоняют не вступивший в реакцию $SOCl_2$ при нормальном давлении на кипящей водяной бане.

Оставшийся в колбе продукт перегоняют в вакууме. При получении дихлорангидрида адипиновой кислоты отбирают фракцию, отгоняющуюся при 121—122° С (12 *мм рт. ст.*), при получении дихлорангидрида себациновой кислоты — фракцию, отгоняющуюся при 145—146° С (3 *мм рт. ст.*).

Примечание. 1. Хлористый тионил очень легко разлагается под действием воды. Поэтому верх холодильника закрывают пробкой с хлоркальциевой трубкой. Для поглощения выделяющихся SO_2 и HCl конец трубки соединяют с промывной склянкой, в которую наливают 10% раствор NaOH.

2. Синтез проводят в вытяжном шкафу.

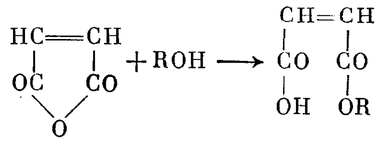
3. Для предотвращения гидролиза дихлорангидриды хранят в колбах или склянках с хорошо пришлифованными пробками.

4. Для получения полиамидов можно применять неперегнанные дихлорангидриды, из которых полностью удален $SOCl_2$.

Работа № 2

Получение моноэфиров малеиновой кислоты

Моноэфиры малеиновой кислоты получают взаимодействием эквимолекулярных количеств малеинового ангидрида (МА) и соответствующего спирта:



Для синтеза применяют очищенный от малеиновой кислоты перегонкой в вакууме МА и абсолютные спирты. Для обезвоживания спирты (за исключением этилового, который требует особых условий) сушат прокаленным сульфатом меди, фильтруют, перегоняют из колбы с дефлегматором высотой 60—80 *см*, а затем перегоняют повторно над небольшим количеством металлического натрия.

Ниже приведена продолжительность синтеза моноэфиров при 80° С (в *мин*):

Монометилмалеинат	45
Монопропилмалеинат	60—75
Моноизопропилмалеинат	60—75
Монобутилмалеинат	75—90
Моноизобутилмалеинат	75—90
Моноамилмалеинат	45—60
Моноизоамилмалеинат	30—45
Моногексилмалеинат	45—60
Моноциклогексилмалеинат . . .	45—60
Монобензилмалеинат	90—105

Задание

1. Получить один из моноэфиров.
2. Определить плотность ρ_{20}^{20} и показатель преломления n_D^{20} моноэфира.
3. Рассчитать молекулярные рефракции моноэфира $MR_{найд}$ и $MR_{выч}$.
4. Определить растворимость моноэфира.

Реактивы

Малеиновый ангидрид, 0,5—1 *моль*
Спирт, 0,5—1 *моль*
NaOH, 0,1 н. раствор
Фенолфталеин, 1% спиртовый раствор

Приборы

Прибор для синтеза эфиров малеиновой кислоты (рис. 46)
Колбы конические емкостью 150 *мл*
Трубка с оттянутым концом для отбора проб

Проведение опыта

В реакционную колбу загружают взвешенные с точностью до 0,01 *г* МА и соответствующий спирт (низкокипящие спирты применяют с 10%-ным избытком). Смесь постепенно нагревают на водяной бане до 80° С и выдерживают при перемешивании необходимое время. По истечении этого времени из реакционной смеси отбирают две пробы (0,2—0,3 *г*), взвешенные с точностью до 0,0002 *г*, добавляют 10—15 *мл* дистиллированной воды и титруют раствором 0,1 н. NaOH в присутствии фенолфталеина до появления розовой окраски.

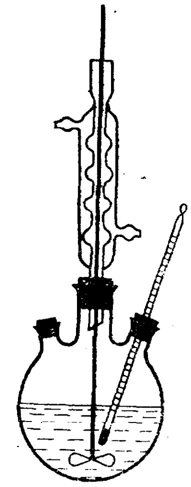


Рис. 46. Прибор для синтеза моно- и диэфиров малеиновой кислоты.

Содержание моноэфира *X* (в %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{VFM \cdot 0{,}1}{g \cdot 1000} \cdot 100$$

где *V* — объем 0,1 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование пробы, *мл*;

F — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора NaOH;

M — молекулярный вес моноэфира;

g — навеска, *г*.

Если результат оказался больше 100%, реакционную смесь нагревают еще 10—15 *мин* и снова анализируют. Нагревание заканчивают, когда содержание моноэфира составит ~ 100%. Полученный эфир анализируют.

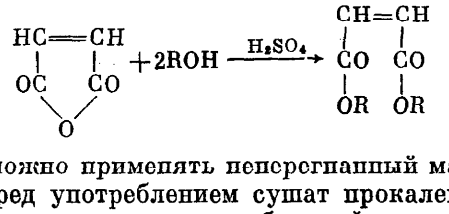
Примечание № 1. Необходима точная дозировка реагентов. При избытке ангидрида расчетное количество моноэфира, независимо от продолжительности процесса, будет больше 100% (за счет не вступившего в реакцию ангидрида).

2. Моноэфиры кипят выше 200° С с разложением.

Работа № 3

Получение диэфиров малеиновой кислоты

Диэфиры малеиновой кислоты получают взаимодействием малеинового ангидрида с соответствующим спиртом, взятым в избытке, в присутствии серной кислоты в качестве катализатора:



Для синтеза можно применять неперегнанный малеиновый ангидрид. Спирты перед употреблением сушат прокаленным сульфатом меди, фильтруют и перегоняют из колбы с дефлегматором.

З а д а н и е

1. Синтезировать один из диэфиров.
2. Определить выход (в *г* и % от теоретического).
3. Определить плотность ρ_{20}^{20} и показатель преломления n_D^{20} диэфира.
4. Определить молекулярные рефракции диэфира $MR_{найд}$ и $MR_{выч}$.
5. Определить растворимость диэфира.

Р е а к т и в ы

Малеиновый ангидрид, 0,5—1 *моль*
Спирт, 2,5—5 *моль*
H_2SO_4 (ρ = ,84), 5% от суммарной загрузки
Na_2SO_4 (безводный), 10—15 *г*
Na_2CO_3, 5% раствор

П р и б о р ы

Прибор для синтеза (см. рис. 46)
Делительная воронка емкостью 500 *мл*
Установка для перегонки под вакуумом

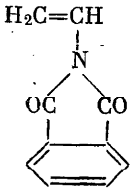
П р о в е д е н и е о п ы т а

В реакционную колбу загружают малеиновый ангидрид и бо́льшую часть спирта. В оставшемся спирте при охлаждении растворяют серную кислоту и полученный раствор осторожно при перемешивании приливают в колбу. Нагревание на кипящей водяной бане при перемешивании ведут в течение 5—6 *ч*. Охлажденную реакционную смесь промывают раствором соды, а затем дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушат в течение суток сухим сульфатом натрия. Отфильтрованный от осушителя эфир перегоняют при остаточном давлении 8—12 *мм рт. ст.* и анализируют.

П р и м е ч а н и е. Для синтеза применяют метиловый, этиловый, пропиловый и изопропиловый, бутиловый и изобутиловый, амиловый и изоамиловый спирты.

Р а б о т а № 4

Получение N-винилфталимида



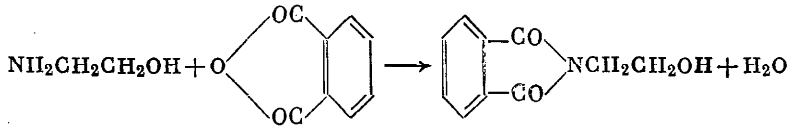
$C_{10}H_7O_2N$

Молекулярный вес	173
Температура плавления, °С	86
Температура кипения, °С . .	140 (2 *мм рт. ст.*)

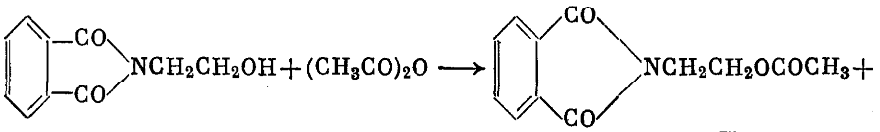
Белый кристаллический порошок, хорошо растворимый в бензоле, ацетоне, этиловом, пропиловом и бензиловом спиртах, дихлорэтане, метиленхлориде.

Синтез ВФИ осуществляется в несколько стадий.

1. Получение β-оксиэтилфталимида (I):



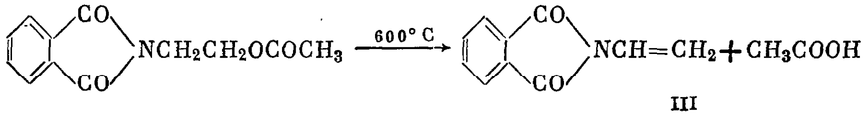
2. Получение β-ацетоксиэтилфталимида (II):



II

$+H_2O$

3. Получение *N*-винилфталимида (III):



III

Задание

1. Определить выход продуктов на каждой стадии синтеза.
2. Определить бромное число винилфталимида по методу Кауфмана.
3. Определить температуру плавления винилфталимида.
4. Определить содержание азота по Кьельдалю.

Получение β-оксиэтилфталимида

Реактивы	Приборы
Фталевый ангидрид, 74 *г* (0,5 *моль*)	Двухгорлая колба емкостью 250 *мл*
Моноэтаноламин, 30,5 *г* (0,5 *моль*)	Термометр
	Колбонагреватель
	Батарейный стакан емкостью 1 *л*
	Воронка Бюхнера диаметром (80—120 *мм*)
	Колба Бунзена

Проведение опыта

В сухую колбу загружают фталевый ангидрид и постепенно, во избежание сильного разогрева и вспенивания реакционной смеси, добавляют моноэтаноламин. Содержимое колбы нагревают до 140° С на колбонагревателе в течение 60—90 *мин* (до прекращения выделения паров воды). Затем содержимое колбы выливают тонкой струей в большой избыток дистиллированной воды, отделяют β-оксиэтилфталимид от водной фазы на воронке Бюхнера, тщательно промывают водой и сушат при комнатной температуре в течение суток или более, распределив порошок тонким слоем на фильтровальной бумаге.

Получение β-ацетоксиэтилфталимида

Реактивы

β-Оксиэтилфталимид, 95,5 *г* (0,5 *моль*)
Уксусный ангидрид, 100 *г* (1 *моль*)

Приборы

Двухгорлая колба емкостью 500 *м*
Обратный холодильник
Колбонагреватель
Установка для перегонки под вакуумом

Проведение опыта

В колбу, соединенную с обратным холодильником, загружают необходимое количество β-оксиэтилфталимида и уксусного ангидрида и нагревают смесь в течение 5 *ч* при легком кипении. После окончания реакции ацетилирования из реакционной смеси при 62,2° С и остаточном давлении 100 *мм рт. ст.* отгоняют уксусную кислоту.

Получение *N*-винилфталимида

Реактивы

β-Ацетоксиэтилфталимид, 100—200 *г*

Приборы

Установка для пиролиза (рис. 47)
Фарфоровый стакан емкостью 300 *мл*
Колбонагреватель
Установка для перегонки под вакуумом

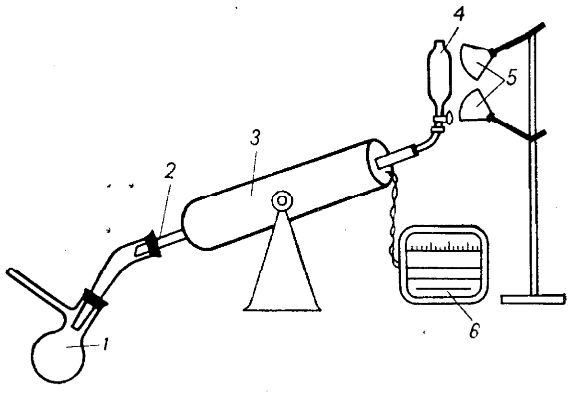


Рис. 47. Схема установки для пиролиза β-ацетоксиэтил(фтал)сукцинимида:

1 — колба Вюрца (для приемки пиролизата); 2 — фарфоровая или кварцевая трубка длиной 1000 *мм* и диаметром 20—24 *мм*; 3 — печь с электрообогревом; 4 — капельная воронка; 5 — инфракрасные излучатели; 6 — автотерморегулятор с самописцем.

Проведение опыта

Предварительно расплавленный β-ацетоксиэтилфталимид помещают в капельную воронку пиролизной установки, откуда расплав подают в нагретую до 600° С пиролизную печь со скоростью 30 капель

в минуту. Продукты пиролиза собирают в двухгорлую колбу, соединенную с воздушным холодильником и пиролизной печью.

Темно-коричневый пиролизат, представляющий собой смесь винилфталимида, непрореагировавшего β-ацетоксиэтилфталимида, уксусной кислоты и продуктов более глубокого расщепления, подвергают разгонке под вакуумом. Вначале в приемник собирают уксусную кислоту, кипящую при 42,4° С (40 *мм рт. ст.*), а затем в пределах 130° С (3 *мм рт. ст.*) — 150° С (2 *мм рт. ст.*) перегоняют винилфталимид, застывающий в колбе в жесткую кристаллическую массу.

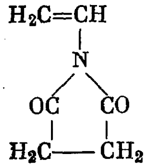
Очистка *N*-винилфталимида

N-Винилфталимид очищают перекристаллизацией из раствора в этиловом спирте.

В стеклянный стакан емкостью 500 *мл* помещают 100 *г* перегнанного *N*-винилфталимида, приливают 200 *мл* этилового спирта и нагревают смесь на водяной бане при 60° С до получения однородного раствора. Затем стакан помещают в охлаждающую смесь (0 ÷ ÷ 4° С) и выдерживают в спокойном состоянии 6—8 *ч*. После этого кристаллы мономера отделяют фильтрованием на воронке Бюхнера и сушат в вакуум-шкафу при 20° С до постоянной массы. (В случае необходимости операцию перекристаллизации повторяют 2—3 раза.) Чистоту *N*-винилфталимида проверяют по температуре плавления или по содержанию азота.

Работа № 5

Получение N-винилсукцинимида



$C_6H_7O_2N$	Молекулярный вес	125
	Температура плавления, °С	48,5
	Температура кипения, °С . .	130 (2 *мм рт. ст.*)

Белый кристаллический порошок, растворимый в воде, спиртах, дихлорэтане, хлороформе, метиленхлориде.

Синтез *N*-винилсукцинимида протекает в несколько стадий, на каждой из которых получают соответствующее производное янтарной кислоты и моноэтаноламина: β-оксиэтилсукцинимид, β-ацетоксиэтилсукцинимид и винилсукцинимид.

Схема реакций и задание аналогичны приведенным на стр. 192 для синтеза *N*-винилфталимида.

Получение β-оксиэтилсукцинимида

Реактивы	Приборы
Янтарная кислота, 59 *г* (0,5 *моль*)	Двухгорлая колба емкостью 500 *мл*
Моноэтаноламин, 30,5 *г* (0,5 *моль*)	Термометр
	Колбонагреватель

Проведение опыта

В чистую сухую колбу помещают янтарную кислоту и постепенно, небольшими порциями добавляют моноэтаноламин. Содержимое колбы нагревают при 160° С на колбонагревателе в течение 50—60 *мин* (до прекращения выделения паров конденсационной воды).

Получение β-ацетоксиэтилсукцинимида

Реактивы	Приборы
β-Оксиэтилсукцинимид, 54 *г*	Двухгорлая колба емкостью 500 *мл*
Уксусный ангидрид, 100 *г*	Обратный холодильник
	Термометр
	Колбонагреватель
	Установка для перегонки под вакуумом

Колбу с полученным β-оксиэтилсукцинимидом охлаждают до 80—90° С, подключают к обратному холодильнику, через боковой тубус приливают постепенно необходимое количество уксусного ангидрида, вносят для равномерного кипения кусочки пемзы или стеклянные капилляры и нагревают смесь до кипения на колбонагревателе. При сильном вскипании (в начале реакции вследствие ее экзотермичности) необходимо быстро отодвинуть нагреватель и охладить колбу. С момента установления спокойного кипения смеси реакцию продолжают в течение 5—6 *ч*, после чего охлаждают реакционную массу до 60—70° С и переносят ее в колбу установки для вакуумной перегонки. При 42,2° С (40 *мм рт. ст.*) отгоняют избыток уксусной кислоты, соблюдая необходимые меры предосторожности от попадания уксусной кислоты в вакуум-насос.

Получение *N*-винилсукцинимида

Реактивы	Приборы
β-Ацетоксиэтилсукцинимид, 100—200 *г*	Установка для пиролиза (см. рис. 47)
	Колбонагреватель
	Масляная баня
	Установка для перегонки под вакуумом

Проведение опыта

β-Ацетоксиэтилсукцинимид помещают в капельную воронку пиролизной установки, откуда расплав подают в нагретую до 600° С пиролизную печь со скоростью 30 капель в минуту. Продукты пиролиза собирают в двухгорлую колбу, соединенную с воздушным холодильником и пиролизной печью.

Темно-коричневый пиролизат подвергают разгонке на вакуумной установке. Вначале при 62,2° С (100 *мм рт. ст.*) отгоняют уксусную кислоту, а затем в пределах 130—140° С (1—2 *мм рт. ст.*) перегоняют *N*-винилсукцинимид.

Очистка N-винилсукцинимида

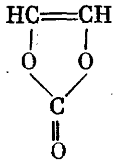
N-Винилсукцинимид очищают перекристаллизацией из изопропилового спирта. В стеклянный стакан емкостью 500 *мл* помещают 100 *г* N-винилсукцинимида, приливают 200 *мл* изопропилового спирта и нагревают смесь на водяной бане при 50—60° С до получения гомогенного раствора. Затем охлаждают смесь до комнатной температуры, помещают стакан в баню с охлаждающей смесью и выдерживают при (—65) ÷ (—70) °С при непрерывном перемешивании. При этом N-винилсукцинимид выпадает из раствора в виде кристаллов.

Кристаллическую массу отделяют на воронке Бюхнера, промывают охлажденным изопропиловым спиртом и сушат в вакуум-шкафу при 20° С до постоянной массы.

Чистый N-винилсукцинимид анализируют аналогично N-винилфталимиду (см. стр. 194).

Работа № 6

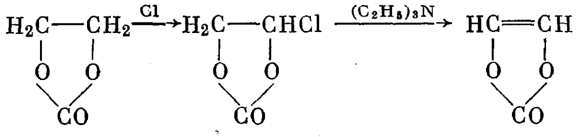
Получение виниленкарбоната



$C_3H_2O_3$

Молекулярный вес	86
Показатель преломления n_D^{25}	1,4200
Температура плавления, °С	25
Температура кипения, °С . .	162; 76 (37 *мм рт. ст.*)

Виниленкарбонат получают методом хлорирования этиленкарбоната с последующим дегидрохлорированием монохлорэтиленкарбоната триэтиламином:



I II III

Задание

1. Определить выход мономера (в вес. % от теоретического)
2. Определить бромное число бромид-броматным методом.
3. Определить показатель преломления n_D^{25}.

Получение монохлорэтиленкарбоната

Реактивы	Приборы
Этиленкарбонат, 50 *г*	Установка для получения монохлорэтиленкарбоната (рис. 48)
Четыреххлористый углерод, 100 *мл*	
Хлор (в баллоне)	

П р о в е д е н и е   о п ы т а

В чистую сухую колбу загружают этиленкарбонат и четыреххлористый углерод, включают мешалку, ультрафиолетовый облучатель и начинают подачу хлора в реакционную смесь. Хлорирование проводят при 75—79° С. В процессе синтеза, который длится 15—18 *ч*, отбирают пробы для определения показателя преломления, который в конце процесса должен составить $n_D^{25} = 1{,}400 \div 1{,}430$.

После окончания реакции четыреххлористый углерод отгоняют с помощью водоструйного насоса, а реакционную смесь, состоящую

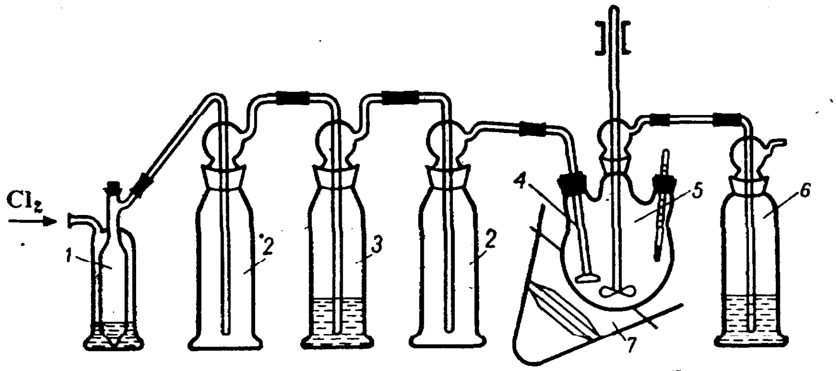


Рис. 48. Схема установки для получения монохлорэтиленкарбоната:

1 — склянка с водой; *2* — осушительные склянки; *3* — осушительная склянка с концентрированной серной кислотой; *4* — барботер для ввода хлора; *5* — реакционная колба; *6* — поглотительная склянка с 20%-ной щелочью; *7* — ультрафиолетовый излучатель.

из монохлорэтиленкарбоната, дихлорэтиленкарбоната и этиленкарбоната, подвергают тщательной разгонке на ректификационной колонке под вакуумом.

Монохлорэтиленкарбонат идентифицируют по температуре кипения, которая должна составить 115—116° С (18 *мм рт. ст.*), и по $n_D^{25} = 1{,}4510 \div 1{,}4535$.

П р и м е ч а н и е. При работе с хлором следует тщательно соблюдать правила техники безопасности. Хлорирование необходимо проводить в хорошо вентилируемом вытяжном шкафу. Не вступивший в реакцию избыток хлора следует пропускать через поглотительные склянки, заполненные водой.

Дегидрохлорирование монохлорэтиленкарбоната

Р е а к т и в ы	П р и б о р ы
Монохлорэтиленкарбонат, 21,3 *г*	Трехгорлая колба емкостью 250 *мл*
Этиловый эфир, 50 *мл*	Механическая мешалка
Триэтиламин, 20,2 *г*	Обратный холодильник с хлоркальциевой трубкой
Эфиро-бензольная смесь (1 : 1), 150 *мл*	Капельная воронка
	Установка для перегонки под вакуумом
	Воронка Бюхнера диаметром 50—70 *мм*

Проведение опыта

Предварительно растворяют взвешенное количество монохлорэтиленкарбоната в 30 *мл* абсолютного этилового эфира и вносят раствор в реакционную колбу. Отдельно растворяют триэтиламин в 20 *мл* эфира и помещают в капельную воронку, установленную в боковом тубусе колбы. Включают мешалку и при температуре окружающей среды постепенно (в течение 4 *ч*) в реакционную колбу прибавляют раствор триэтиламина в эфире. После прибавления всего количества амина синтез продолжают при тех же условиях в течение 24 *ч*. В процессе реакции выпадает осадок — хлористоводородная соль триэтиламина, который после окончания синтеза отделяют фильтрованием и промывают эфиро-бензольной смесью на воронке Бюхнера. Фильтрат вместе с промывным раствором помещают в колбу, подключают водоструйный насос и отгоняют эфир, нагревая колбу на водяной бане.

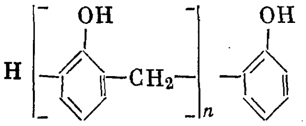
Окончательно виниленкарбонат очищают перегонкой под вакуумом. Отбирают фракцию, кипящую при 76—79° С (37 *мм рт. ст.*). Для получения виниленкарбоната, пригодного для полимеризации, необходима трехкратная перегонка в вакууме до получения продукта с $n_D^{25} = 1,4200$.

Получение полимеров методом поликонденсации

Получение новолачных феноло-альдегидных смол

Работа № 7

Получение новолачных смол конденсацией фенола с формальдегидом



При синтезе новолачных смол используется кристаллический фенол и формальдегид в виде формалина (30—40% водный раствор формальдегида). Для синтеза применяют 30—40 *г* фенола, а количество формальдегида рассчитывают в соответствии с рецептурой и содержанием формальдегида в формалине. Если фенол содержит воду, необходимо ввести соответствующую поправку. Синтез смолы осуществляют по одной из рецептур, указанных в табл. 11.

Таблица 11

Рецептуры для получения новолачных смол

Номер рецептуры	Фенол, *моль*	Формальдегид, *моль*	Катализатор, % от фенола		
			HCl ($\rho=1,19$)	H_2SO_4 ($\rho=1,84$)	$(COOH)_2$
1	1,12	1	1,0	—	—
2	1,14	1	—	0,3	—
3	1,16	1	1,5	—	1,0
4	1,18	1	—	0,3	—
5	1,20	1	1,0	—	—
6	1,42	1	1,0	—	1,0

Примечание. Так как количество катализатора незначительно, его удобнее вводить в виде разбавленного раствора. Например, при загрузке 40 *г* фенола нужно ввести $40 \cdot 0,003 = 0,12$ *г* H_2SO_4. В этом случае целесообразнее ввести $0,12 : 0,049 = 2,45$ *мл* 1 н. H_2SO_4.

Задание

1. Рассчитать количество исходных компонентов (в *г*) в соответствии с заданной рецептурой.

2. Написать реакции образования первичных продуктов конденсации и последующие реакции, приводящие к образованию новолачной смолы и ее отверждению.

3. Определить выход смолы (в *г* и % от фенола).
4. Определить содержание свободного фенола в смоле.
5. Определить содержание воды в смоле.
6. Получить прессизделие или пенопласт (см. стр. 213 и 214).

Форма записи результатов

Загрузка, *г*				Выход смолы		Храктеристика смолы	
Фенол	Формальдегид	Формалин (концентрация, %)	Катализатор	*г*	% от фенола	Содержание воды, %	Содержание свободного фенола, %

Реактивы

Фенол, 30—40 *г*
Формальдегид, по рецептуре
Катализатор, по рецептуре

Приборы

Прибор для конденсации (см. рис. 46)
Прибор для сушки смолы (рис. 49)
Фарфоровая чашка

Проведение опыта

В реакционную колбу загружают фенол и формалин и на холоду при перемешивании растворяют фенол. После полного растворения под колбу помещают баню с холодной водой, постепенно при перемешивании вводят в колбу катализатор, а затем баню постепенно нагревают до кипения.

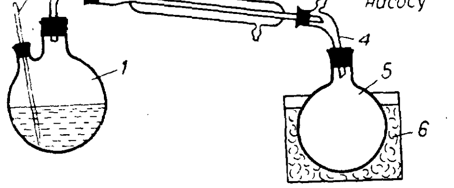


Рис. 49. Прибор для сушки смолы:
1 — колба с реакционной смесью; *2* — капилляр; *3* — холодильник; *4* — форштосс с отводом; *5* — приемник; *6* — баня со льдом.

Введение катализатора в нагретую смесь фенола с формалином, а также быстрое нагревание смеси после введения катализатора запрещается, так как это приводит к вспениванию и выбросу реакционной массы из колбы. Нагревание продолжают до резкого расслоения смоляного и водного слоев.

По окончании конденсации перемешивание прекращают, содержимое колбы охлаждают и сливают верхний водный слой. Оставшуюся в колбе смолу сушат при 60—70° С и остаточном давлении 300—400 *мм рт. ст.*, к концу сушки давление снижают до 40—50 *мм рт. ст.* Горячую высушенную смолу выливают в фарфоровую чашку. Из готовой смолы получают прессизделие или пенопласт, оставив часть смолы для анализов.

Работа № 8

Получение новолачной смолы конденсацией крезола (трикрезола) с формальдегидом

Задание и форму записи результатов см. в Работе № 7.

Рецептура	Приборы
Трикрезол, 2,27 *моль*	Прибор для конденсации (см. рис. 46)
Формальдегид, 1 *моль*	Прибор для сушки смолы (см. рис. 49)
Контакт Петрова (нефтяные сульфокислоты), 3,5% от крезола	Фарфоровая чашка

Проведение опыта

В реакционной колбе при перемешивании растворяют 25—40 *г* трикрезола в рассчитанном количестве формалина. Затем по каплям при перемешивании вводят контакт Петрова и колбу постепенно нагревают на водяной бане до 95—98° С. Нагревание продолжают при этой температуре до разделения реакционной смеси на два слоя. Верхний водный слой сливают, а смолу сушат при 60—70° С и остаточном давлении 300—400 *мм рт. ст.* вначале и 40—50 *мм рт. ст.* в конце сушки. Горячую высушенную смолу выливают в фарфоровую чашку и охлаждают. Из смолы получают прессизделие, оставив часть смолы для анализов.

Работа № 9

Получение новолачной смолы конденсацией фенола с ацетальдегидом

Задание и форму записи результатов см. в Работе № 7.

Рецептура	Приборы
Фенол, 1 *моль*	Прибор для синтеза (см. рис. 46)
Ацетальдегид, 2 *моль*	Прибор для сушки (см. рис. 49)
HCl ($\rho = 1{,}19$), 2 *г*	Фарфоровая чашка

Проведение опыта

В реакционную колбу загружают 30—40 *г* измельченного фенола и рассчитанное количество соляной кислоты (следует применять 1 н. или 0,5 н. HCl). Содержимое колбы охлаждают водой со льдом и в колбу порциями вводят ацетальдегид. После тщательного перемешивания смесь в течение 1 *ч* нагревают на водяной бане до кипения и выдерживают при этой температуре до расслоения реакционной смеси (3—4 *ч*). После отстаивания верхний водный слой, содержащий непрореагировавшие фенол и ацетальдегид, сливают, смолу промывают горячей водой до нейтральной реакции, а затем сушат

при 65—70° С и остаточном давлении 300—400 *мм рт. ст.* в начале и 40—50 *мм рт. ст.* в конце сушки до прекращения отгонки воды. Горячую смолу выливают в фарфоровую чашку и после охлаждения измельчают и анализируют.

Примечание. Так как ацетальдегид кипит при 20,2° С, вода в холодильнике должна иметь температуру не выше 5—10° С.

Работа № 10

Получение новолачной смолы конденсацией фенола с бензальдегидом

Задание и форму записи результатов см. в Работе № 7.

Рецептура	Приборы
Фенол, 1 *моль*	Прибор для конденсации (см. рис. 46)
Бензальдегид, 1 *моль*	Прибор для сушки (см. рис. 49)
HCl ($\rho = 1{,}19$), 4,5% от фенола	Фарфоровая чашка

Проведение опыта

В реакционную колбу загружают измельченный фенол, бензальдегид и соляную кислоту. Смесь постепенно нагревают при перемешивании на водяной бане и выдерживают при 80—90° С в течение 5 *ч*. Смолу промывают горячей водой до нейтральной реакции и отсутствия альдегида и сушат при 60—70° С и остаточном давлении 300—400 *мм рт. ст.* в начале и 40—50 *мм рт. ст.* в конце сушки до прекращения отгонки воды. Горячую смолу выливают в фарфоровую чашку и после охлаждения измельчают и анализируют.

Работа № 11

Получение новолачной смолы конденсацией фенола с масляным альдегидом

Задание и форму записи результатов см. в Работе № 7.

Рецептура	Приборы
Фенол, 1 *моль*	Прибор для конденсации (см. рис. 46)
Масляный альдегид (концентрация не менее 98%), 0,87 *моль*	Прибор для сушки (см. рис. 49)
HCl ($\rho = 1{,}19$), 1,6% от фенола	Фарфоровая чашка

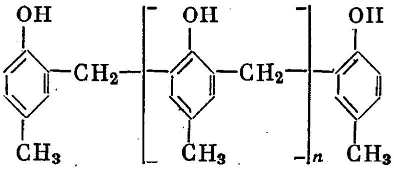
Проведение опыта

В реакционную колбу загружают 30—40 *г* измельченного фенола и рассчитанные количества масляного альдегида и катализатора (соляную кислоту удобнее применять в виде разбавленного раствора), смесь нагревают при перемешивании на водяной бане в течение получаса до 80—90° С и выдерживают при этой температуре 5 *ч*.

Полученную смолу промывают горячей водой до нейтральной реакции и отсутствия альдегида и сушат при 60—70° С и остаточном давлении 300—400 *мм рт. ст.* в начале и 40—50 *мм рт. ст.* в конце сушки до прекращения отгонки воды. Горячую смолу выливают в фарфоровую чашку и после охлаждения измельчают и анализируют.

Работа № 12

Получение ортоноволачной смолы конденсацией п-крезола с формальдегидом



Задание и форму записи результатов см. в Работе № 7.

Рецептура

п-Крезол, 1 *моль*
Формальдегид, 1,2 *моль*
HCl ($\rho = 1{,}19$), 1% от фенола

Приборы

Прибор для синтеза (см. рис. 46)
Прибор для сушки смолы (см. рис. 49)
Фарфоровая чашка

Проведение опыта

В реакционную колбу загружают п-крезол и формалин и после растворения фенола при комнатной температуре постепенно при перемешивании вводят соляную кислоту (удобнее применять 1 н. или 0,5 н. кислоту). Затем содержимое колбы постепенно нагревают на водяной бане до кипения и выдерживают при этой температуре до расслоения реакционной смеси. По окончании конденсации реакционную смесь охлаждают, надсмольную воду сливают, а смолу сушат при 60—70° С и остаточном давлении 400—500 *мм рт. ст.* в начале и 40—50 *мм рт. ст.* в конце сушки. Горячую высушенную смолу выливают в фарфоровую чашку, измельчают, анализируют и используют для получения прессизделия.

Работа № 13

Получение ортоноволачной смолы конденсацией фенола с формальдегидом

Задание и форму записи результатов см. в Работе № 7.

Рецептура

Фенол, 4 *моль*
Формальдегид, 1 *моль*
Ацетат марганца, цинка или кадмия, 1% от фенола
Уксусная кислота

Приборы

Прибор для конденсации (см. рис.46)
Прибор для отгонки воды (см. рис. 49)
Фарфоровая чашка

Проведение опыта

В реакционной колбе при комнатной температуре растворяют при перемешивании в формалине 30—40 *г* фенола, вводят растворенный в небольшом количестве воды катализатор и добавляют по каплям уксусную кислоту до pH реакционной смеси 5,5. Реакционную смесь постепенно нагревают и выдерживают на кипящей водяной бане в течение 1 *ч* (подставлять баню с горячей водой запрещается). Затем обратный холодильник заменяют прямым, а водяную баню — масляной и при атмосферном давлении отгоняют воду при повышении температуры бани до 130° С в течение 40—45 *мин*. После этого под вакуумом (остаточное давление 100—120 *мм рт. ст.*) отгоняют оставшуюся воду и часть фенола при постепенном повышении температуры до 140—150° С. Охлажденную до 100—120° С смолу выливают в фарфоровую чашку и после охлаждения анализируют и используют для получения прессизделия.

Получение резольных феноло-формальдегидных смол

Работа № 14

Получение резольных смол конденсацией фенола с формальдегидом

$$H\left[\begin{array}{l}-C_6H_2(OH)-CH_2-\\ \quad | \\ \quad CH_2OH\end{array}\right]_m [-C_6H_3(OH)-CH_2-]_nOH$$

Таблица 12

Рецептуры для получения резольных смол

Номер рецептуры	Фенол, *моль*	Формальдегид, *моль*	Катализатор, % от фенола			Продолжительность нагревания с обратным холодильником, *мин*
			NH_3	NaOH	$Ba(OH)_2$	
1	1	1,16	1,5	—	—	30—45
2	1	1,25	1,5	—	—	30—45
3	1	1,20	—	1,0	—	100
4	1	1,25	—	—	1,5	40—60

Задание

1. Рассчитать количество исходных реагентов (в *г*) в соответствии с заданной рецептурой.

2. Написать реакции образования первичных продуктов конденсации и последующие реакции, приводящие к образованию резитола и резита.

3. Определить выход смолы (в *г* и % от фенола).
4. Определить содержание свободного фенола в смоле.
5. Определить содержание воды в смоле.
6. Получить литое или прессизделие (см. стр. 214 и 216).

Форму записи результатов см. в Работе № 7.

Реактивы	Приборы
Фенол, 30—40 *г*	Прибор для синтеза (см. рис. 46)
Формальдегид (в виде формалина), по рецептуре	Прибор для сушки (см. рис. 49)
Катализатор, по рецептуре	Фарфоровая чашка

Проведение опыта

В реакционную колбу загружают фенол и формалин и на холоду при перемешивании растворяют фенол, а затем добавляют катализатор. Реакционную смесь постепенно нагревают на водяной бане до 90—95° С и выдерживают при этой температуре необходимое время. По окончании конденсации происходит расслоение смеси. После охлаждения до комнатной температуры верхний водный слой сливают, а смолу сушат при 60—65° С и остаточном давлении 300—400 *мм рт. ст.* в начале и 40—50 *мм рт. ст.* в конце сушки. (Если по окончании конденсации смесь не расслаивается, смолу подвергают сушке после охлаждения до 60° С). Сушку ведут до получения прозрачной смолы и прекращения отгонки воды.

Горячую высушенную смолу выливают в фарфоровую чашку и после охлаждения получают литое или прессизделие, оставив часть смолы для анализа. В случае получения литого изделия смолу перед сушкой промывают до нейтральной реакции или добавляют кислоту для нейтрализации основания.

Работа № 15

Получение литой резольной смолы конденсацией фенола с формальдегидом

Задание см. в Работе № 14, форму записи результатов — в Работе № 7.

Рецептура	Приборы
Фенол, 1 *моль*	Прибор для синтеза (см. рис. 46)
Формальдегид, 2,4 *моль*	Прибор для сушки (см. рис. 49)
$NaOH$ (20% раствор), 0,07 *моль*	Фарфоровая чашка
$Na_2S_2O_3$, 0,015 *моль*	
Молочная кислота (50% раствор), 0,09 *моль*	

Проведение опыта

В реакционной колбе растворяют в формалине при перемешивании на холоду 30—40 *г* фенола, а затем вводят в колбу раствор едкого натра. Смесь постепенно нагревают на водяной бане до 55—60° С,

измеряя температуру в колбе (нагревание выше 60° С приводит к потемнению смолы и может вызвать слишком бурное течение реакции), и выдерживают при этой температуре в течение 1 *ч* (в случае необходимости колбу охлаждают холодной водой). По окончании конденсации отгоняют воду при 40—60° С и остаточном давлении 300—400 *мм рт. ст.* в начале и 20—40 *мм рт. ст.* в конце сушки в течение 45 *мин* (вакуум увеличивают постепенно по мере отгонки воды).

Затем в колбу при перемешивании добавляют растворенные в небольшом количестве воды молочную кислоту и тиосульфат натрия. Для получения окрашенной смолы добавляют водный или спиртовый раствор красителя.

Смолу снова обезвоживают в вакууме при тех же условиях в течение 2 *ч.* Горячую высушенную смолу выливают в пробирки (оставив часть для анализа) и отверждают.

Работа № 16

Получение литой прозрачной феноло-формальдегидной смолы

Задание см. в работе № 14, форму записи результатов — в Работе № 7.

Рецептура

Фенол, 1 *моль*
Формальдегид 1,4 *моль*
NaOH (в виде 20% раствора), 2% от фенола
Глицерин, 15% от фенола
Уксусная кислота (в виде 50% раствора), количество эквивалентное NaOH

Приборы

Прибор для синтеза (см. рис. 46)
Прибор для сушки (см. рис. 49)
Фарфоровая чашка

Проведение опыта

При комнатной температуре в реакционной колбе растворяют в формалине при перемешивании 30—40 *г* фенола, а затем постепенно вводят раствор едкого натра. Смесь медленно нагревают на водяной бане до кипения и выдерживают при этой температуре 60—90 *мин.* После этого в реакционную колбу при перемешивании загружают глицерин и уксусную кислоту и из полученной смеси отгоняют воду при 60—65° С и остаточном давлении 300—400 в начале и 40—50 *мм рт. ст.* в конце сушки до прекращения отгонки воды. Полученную смолу выливают в пробирки и отверждают; часть смолы оставляют для анализов.

Примечание. Полное удаление воды из смолы затруднительно и оставшаяся в смоле вода приводит к получению мутных литых изделий. Введение в смолу глицерина позволяет получать прозрачные изделия.

Работа № 17

Получение резольной смолы конденсацией крезола с формальдегидом

Задание см. в Работе № 14, форму записи результатов — в Работе № 7.

Рецептура	Приборы
Трикрезол, 1 *моль*	Прибор для синтеза (см. рис. 46)
Формальдегид, 1,2 *моль*	Прибор для сушки (см. рис. 49)
$Ba(OH)_2$, 2% от крезола	Фарфоровая чашка

Проведение опыта

В реакционную колбу загружают 35—40 *г* трикрезола и формалин и постепенно при перемешивании вводят гидроокись бария. Содержимое колбы осторожно нагревают на водяной бане до 90—93° С, после чего нагревание прекращают и конденсацию продолжают, следя за тем, чтобы температура в колбе не превышала 90—93° С. Если за счет экзотермического эффекта реакции температура начнет повышаться, необходимо снизить ее, добавляя в баню холодную воду. После прекращения кипения конденсацию проводят при 75—80° С до расслоения реакционной смеси.

Верхний слой надсмольной воды после охлаждения и отстаивания сливают, а смолу промывают водой до нейтральной реакции и сушат при 45—50° С и остаточном давлении 300—400 в начале и 40—50 *мм рт. ст.* в конце сушки. Горячую высушенную смолу выливают в фарфоровую чашку и анализируют.

Анализ феноло-альдегидных смол

Определение свободного фенола

Метод основан на отгонке не вступившего в реакцию конденсации фенола с водяным паром и определением его в дистилляте по методу Коппешаара.

Реактивы	Приборы
Бромная вода	Прибор для отгонки фенола (см. рис. 28, аналогичный прибор, но без брызгоуловителя)
$KBr—KBrO_3$, 0,1 н. раствор	Колбы конические с пришлифованными пробками емкостью 250 *мл*
KI, 10% раствор	Пипетка емкостью 100 *мл*
$Na_2S_2O_3$, 0,1 н. раствор	Цилиндр мерный емкостью 1000 *мл*
Этиловый спирт	
Крахмал, 1% раствор	

Ход определения

В колбу для перегонки с водяным паром помещают 2 *г* смолы, взвешенной с точностью до 0,0002 *г* и растворяют в 15 *мл* спирта. Затем в колбу подают пар и отгоняют фенол. Отгонку прекращают

при отсутствии фенола в дистилляте (проба с бромной водой). Измеряют объем отогнанного дистиллята и отбирают две пробы по 100 *мл*, содержание фенола в которых определяют по методу Коппешаара. Параллельно проводят контрольный опыт, применяя 100 *мл* дистиллированной воды.

Проведение анализа и расчет см. на стр. 6.

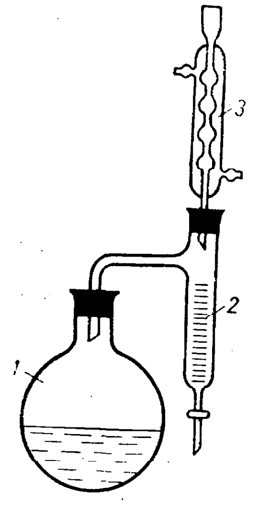


Рис. 50. Прибор для определения содержания воды:

1 — реакционная колба; 2 — пробирка Дина — Старка; 3 — холодильник.

Определение содержания воды

Для определения содержания воды в смолах пользуются методом Дина — Старка. Определение проводят в приборе, изображенном на рис. 50.

Ход определения

В круглодонную колбу помещают 10—50 *г* смолы (в зависимости от предполагаемого содержания воды), взвешенной с точностью до 0,01 *г*, и растворяют в 100 *мл* ксилола. Колбу присоединяют к пробирке Дина — Старка с шариковым холодильником и нагревают на масляной бане при температуре кипения смеси. Смесь паров воды и ксилола конденсируется в холодильнике и стекает в градуированную пробирку прибора, где происходит расслоение. Вода собирается внизу, ксилол стекает после заполнения приемника в колбу. Кипячение продолжают до тех пор, пока количество воды не перестанет увеличиваться.

Объем выделившейся воды определяют после того, как слой ксилола над водой станет прозрачным.

Содержание воды в смоле X (в %) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{V \cdot 100}{g}$$

где V — объем воды в приемнике, *мл*;
g — навеска смолы, *г*.

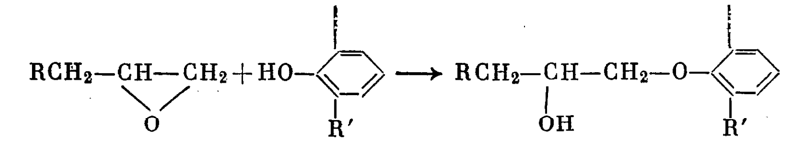
Получение модифицированных феноло-формальдегидных смол

Прессованные и литые изделия из феноло-формальдегидных смол имеют ряд существенных недостатков, к которым относятся хрупкость, недостаточная щелоче- и кислотостойкость и зависимость диэлектрических свойств от температуры и частоты тока. Для улучшения свойств фенопластов широко используется совмещение феноло-формальдегидных смол с другими полимерами.

Работа № 18

Получение эпоксидно-новолачных блоксополимеров

При нагревании эпоксидной и новолачной смол выше 100° С в результате взаимодействия эпоксидных групп с гидроксильными группами новолачной смолы образуются блоксополимеры:



Для получения блоксополимеров могут быть использованы различные эпоксидные (ЭД-5, ЭД-6, Э-40, Э-49 и др.) и новолачные (17, 18, 101, 102, 211, идитол и др.) смолы. Блоксополимеры на их основе при 180—200° С способны переходить в продукты трехмерного строения. До отверждения сополимеры плавки и растворимы в большинстве органических растворителей. Наиболее «сшитые» материалы с хорошими физико-механическими свойствами получаются лишь при определенном соотношении исходных компонентов.

Задание

1. Дать характеристику исходной эпоксидной (содержание эпоксидных групп, молекулярный вес) и новолачной (содержание свободного фенола) смол.
2. Написать реакции образования блоксополимера и превращения его в трехмер.
3. Получить блоксополимер по заданной рецептуре.
4. Определить молекулярный вес полученного блоксополимера криоскопическим методом в нитробензоле, содержание эпоксидных и гидроксильных групп, растворимость в органических растворителях.

Таблица 13

Рецептуры для получения эпоксидно-новолачных блоксополимеров (в вес. ч.)

Номер новолачной смолы	Новолачная смола — смола ЭД-5	Новолачная смола — смола ЭД-6	Новолачная смола — смола Э-40 *	Новолачная смола — смола Э-49 *
17	50—50	40—60	50—50	50—50
18	60—40	40—60	40—60	40—60
101	50—50	50—50	50—50	50—50
102	50—50	40—60	40—60	40—60
211	40—60	40—60	40—60	40—60
Идитол	60—40	40—60	50—50	40—60

* В этих смолах содержится до 10% толуола, поэтому при загрузке необходимо внести оправку на содержание растворителя.

5. Провести отверждение блоксополимера без наполнителя или с наполнителем (кварцевая мука или асбест).

6. Определить для полученного изделия теплостойкость по Вика, предел прочности при изгибе и ударную вязкость по Динстату.

7. Определить содержание растворимой части экстракцией ацетоном.

Приборы

Фарфоровый стакан емкостью 250 *мл*
Мешалка
Масляная баня
Чашка Петри
Пробирки

Проведение опыта

Получение блоксополимера. В фарфоровом стакане нагревают на масляной бане до 80—100° С навеску эпоксидной смолы и при медленном перемешивании порциями загружают измельченную новолачную смолу, постепенно повышая температуру бани до 120° С. Смесь перемешивают при этой температуре 0,5—2,5 *ч* (с увеличением времени нагревания молекулярный вес блоксополимера повышается), после чего часть горячего блоксополимера выливают в чашку Петри или картонную коробку, предварительно выложенные калькой, и после охлаждения анализируют. Остальной сополимер отверждают.

Отверждение блоксополимера. Отверждение проводят в пробирках, предварительно обработанных раствором силиконового каучука в толуоле и высушенных при 120° С.

В случае отверждения без наполнителя расплавленный при 120—150° С блоксополимер наливают в подготовленные пробирки и отверждают при 180—200° С в течение 15 *ч*. При отверждении с наполнителем измельченный блоксополимер тщательно смешивают в фарфоровой ступке с наполнителем (100—120% от блоксополимера) и отверждают в подготовленных пробирках при 180° С в течение 15 *ч*.

Работа № 19

Получение композиций на основе резольной феноло-формальдегидной смолы и поливинилбутираля

Задание

1. Изготовить две совмещенные композиции на основе феноло-формальдегидной смолы резольного типа и поливинилбутираля (ПВБ) при весовых соотношениях смола : ПВБ = 1 : 1; 1 : 4.

2. Склеить пластины из алюминия или дюралюминия по приведенной методике и определить напряжение сдвига.

Реактивы

Резольная смола (в виде 50%-ного раствора в этиловом спирте), 25 *г*
ПВБ (43—48% бутиральных групп, не более 3% ацетатных групп; в виде 10%-ного раствора в этиловом спирте), 2,5—10 *г*
Этиловый спирт (96—98%-ный), 150—175 *мл*

Приборы

Двухгорлая колба емкостью 250 *мл* с механической мешалкой
Обратный холодильник
Водяная баня
Пластины из алюминия или дюралюминия длиной 120—150 *мм* и шириной 20 *мм*
Струбцины (зажимы)
Колба плоскодонная емкостью 150—250 *мл* с пришлифованной пробкой

Примечание. Количества резольной смолы и ПВБ приведены в расчете на сухое вещество.

Проведение опыта

Совмещение феноло-формальдегидной смолы с ПВБ. В колбу вносят навеску хорошо измельченной феноло-формальдегидной смолы резольного типа, приливают необходимое количество этилового спирта, подключают мешалку, обратный холодильник и растворяют смолу, нагревая колбу на водяной бане при 50—60° С до получения однородного раствора.

В другой колбе приготовляют раствор ПВБ в этиловом спирте. Этот раствор лучше готовить заранее, так как ПВБ растворяется значительно медленнее, чем резол.

Готовые растворы совмещают, приливая при перемешивании раствор ПВБ к раствору феноло-формальдегидной смолы.

Склеивание образцов. Перед склеиванием необходимо обработать поверхности пластин наждачной шкуркой и тщательно промыть спиртом. На склеиваемые поверхности (площадью 40 $мм^2$) кистью нанести тонкий слой приготовленной композиции и подсушить на воздухе в течение 10—15 *мин*. Затем, не соединяя пластины, нанести второй слой композиции, опять подсушить на воздухе в течение 10—15 *мин* и в термостате при 60—70° С в течение 5—10 *мин*, после чего соединить пластины внахлест, зажать в струбцину и сушить в термостате при 60—70° С в течение 1—1,5 *ч*, а затем при 120° С в течение 1 *ч*. По истечении указанного времени образцы извлекают из термостата и охлаждают на воздухе в зажатом состоянии. После этого струбцину снимают и образцы испытывают на прочность склеивания, используя разрывные машины.

Работа № 20

Получение прессматериалов ФКП на основе новолачной смолы и каучука

В качестве связующего в прессматериалах ФКП используют сплавы новолачной смолы с бутадиен-нитрильным каучуком СКН-26 (сплавы НР), в качестве наполнителя — древесную муку или минеральные наполнители. Введение каучука позволяет увеличить

эластичность прессматериалов, а следовательно, значительно повысить прочность на удар и стойкость к вибрации. Содержание каучука в сплавах НР составляет 5—30%, в зависимости от содержания каучука сплавам присваивают индекс 5, 10 и т. д.

Ниже приведены рецептуры для получения сплава НР:

N-рецептуры	1	2	3	4
Новолачная смола № 17, вес. ч.	70	80	90	95
Каучук СКН-26, вес. ч.	30	20	10	5

Задание

1. Дать характеристику исходной новолачной смолы и каучука.
2. Получить сплав НР по заданной рецептуре.
3. Определить температуру плавления сплава и растворимость в органических растворителях.
4. Получить прессизделие по заданной рецептуре.
5. Определить теплостойкость по Вика, предел прочности при изгибе и ударную вязкость по Динстату полученного прессизделия.

Получение сплава НР

Реактивы

Новолачная смола, по рецептуре
Каучук СКН-26, по рецептуре

Приборы

Фарфоровый стакан емкостью 250 *мл*
Мешалка
Масляная баня
Фарфоровая ступка
Фарфоровая чашка

В фарфоровом стакане расплавляют новолачную смолу и при температуре 100—120° С небольшими порциями при перемешивании добавляют измельченный каучук. Смесь перемешивают до получения совершенно однородной композиции. Горячий сплав выгружают в фарфоровую чашку или картонную коробку, выложенную предварительно калькой. Часть сплава оставляют для анализа, остальной используют для приготовления пресскомпозиции.

Работа № 21

Получение прессматериалов на основе новолачной смолы и поливинилхлорида

Задание

1. Провести совмещение новолака с поливинилхлоридом.
2. Определить содержание трехмера (в %) экстракцией в ацетоне.
3. Отпрессовать стандартные образцы из получаемой пресскомпозиции по методике, описанной на стр. 215.
4. Определить теплостойкость по Вика и ударную вязкость.

Реактивы	Приборы
Новолачная смола, 500 *г*	Лабораторная шаровая мельница
Поливинилхлорид марки ПФ, 10 *г*	Лабораторные вальцы
Уротропин, 1 *г*	Пресс ручной
Древесная мука, 50 *г*	
Окись магния, 1 *г*	
Стеарат кальция, 0,8 *г*	

Проведение опыта

Совмещение новолачной смолы с поливинилхлоридом. Необходимые количества новолачной смолы, поливинилхлорида и уротропина смешивают в шаровой мельнице в течение 60 *мин*, после чего отбирают пробу совмещенного продукта и определяют время отверждения на плитке. Остальную смесь переносят на вальцы.

Приготовление пресскомпозиции. В полученную смесь смол с уротропином добавляют древесную муку, окись магния, стеарат кальция и вальцуют в течение 3—5 *мин* при температуре рабочего валка 100—120° С и холостого валка 78—85° С. Провальцованные листы охлаждают, дробят и размалывают в шаровой мельнице.

Прессование образцов для испытаний. Прессование производят при 160—175° С и давлении 250—300 *кгс/см*^{2}. Выдержка под давлением составляет 1 *мин* на 1 *мм* толщины изделия.

Работа № 22

Получение пенопластов на основе феноло-формальдегидных смол и эпоксидно-новолачных блоксополимеров

Получение пенопласта на основе феноло-формальдегидной смолы

Рецептура	Приборы
Новолачная смола, 30 вес. ч.	Фарфоровая ступка
Уротропин, 3 вес. ч.	Фарфоровый стакан
Порофор (динитрил азоизомасляной кислоты), 0,6 вес. ч.	

Проведение опыта

Все компоненты тщательно перемешивают в фарфоровой ступке до получения однородной смеси. Смесь засыпают в фарфоровый стакан, выложенный внутри калькой, и нагревают на глицериновой бане по следующему режиму:

Время, *мин*	40	60	90
Температура, °С	80—90	90—110	150

Получение пенопласта на основе эпоксидно-новолачного блоксополимера

Рецептура	Приборы
Эпоксидная смола ЭД-6, 60 вес. ч.	Фарфоровый стакан
Новолачная смола № 18, 40 вес. ч.	Фарфоровая ступка
Эмульгатор ОП-7, 2 вес. ч.	Фарфоровая чашка или противень
Глицерин, 2,5 вес. ч.	Картонная коробка
Триэтаноламин, 0,5 вес. ч.	

Получение блоксополимера. К нагретой в фарфоровом стакане до 120° С эпоксидной смоле постепенно при перемешивании добавляют измельченную новолачную смолу. Расплав охлаждают при перемешивании до 100° С и вводят эмульгатор ОП-7 и глицерин. При 80° С к смеси добавляют триэтаноламин, быстро перемешивают и выливают смесь для охлаждения в фарфоровую чашку или противень, выложенные калькой.

Получение пенопласта. 50 вес. ч. охлажденного блоксополимера тщательно перемешивают в фарфоровой ступке с 3 вес. ч. порофора. Смесь засыпают в картонную коробку, выложенную калькой, помещают в термостат и выдерживают при 80° С в течение 30 *мин*, а затем при 100° С в течение 5 *ч*.

Получение прессованных и литых изделий на основе феноло-формальдегидных смол

Получение прессованных изделий

В качестве связующего при получении прессизделий можно применять новолачные и резольные смолы, а также различные модифицированные феноло-альдегидные смолы. Исходные компоненты, рецеп-

Таблица 14

Рецептура пресскомпозиций (в вес. ч.)

Компоненты	Новолачные смолы		Ортоноволачные смолы		Резольные смолы			Сплавы НР		
	I	II	I	II	I	II	III	I	II	III
Смола	42,8	28,7	41,7	35,0	47 4	34,0	51,6	38,0	38,0	43
Древесная мука	43,6	16,3	49,0	—	45,7	—	40,8	—	32,05	39,5
Асбест	—	44,2	—	55,0	—	59,5	—	—	—	—
Каолин	—	—	—	—	—	—	—	52,8	20,0	1,3
Уротропин	6,5	3,4	5,0	5,0	2,0	2,5	1,0	6,3	6.3	6,5
Мумия	4,4	—	—	—	—	—	4,4	—	0,35	0,4
Нигрозин	1,1	2,0	—	—	1,2	2,5	—	—	—	4,0
Известь или окись магния	0,9	3,0	1,0	0,8	2,5	1,5	0,8	1,4	0,8	0,9
Смазывающие вещества	0,7	2,4	1,55	1,6	1,2	—	1.4	0,7	0,7	1,0
Газовая сажа	—	—	1,75	1,6	—	—	—	0,8	0,8	1,0
Окись цинка	—	—	—	—	—	—	—	—	0,6	0,7
Сера	—	—	—	—	—	—	—	—	0,4	0,7

тура и изготовление пресспорошков во многом сходны. В качестве наполнителя чаще других используют древесную муку. Минеральные наполнители (кварцевая или слюдяная мука, каолин) применяют для получения изделий с улучшенными диэлектрическими свойствами. Различные минеральные добавки (мумия, известь, окись магния) вводят для повышения водостойкости и теплостойкости и для окрашивания. С целью увеличения текучести прессматериала и предотвращения прилипания изделий к прессформам добавляют смазывающие вещества: олеиновую кислоту, стеарин, стеарат кальция или цинка. При получении окрашенных изделий вводят органические или минеральные красители. В качестве ускорителя отверждения применяют уротропин (в новолачных смолах он является основным отвердителем).

Приготовление пресскомпозиций

Рецептуры пресскомпозиций на основе различных связующих приведены в табл. 14.

Приборы

Фарфоровая чашка
Ступка
Коническая колба емкостью 100 *мл*

В фарфоровой чашке тщательно перемешивают предварительно измельченные наполнитель и минеральные добавки. В колбе приготовляют 40% раствор связующего и смазывающих веществ и приливают его в чашку. Смесь перемешивают до получения равномерно пропитанной массы, а затем сушат при 40—45° С до получения хрупкой, легко растирающейся массы. Новолачные и резольные смолы растворяют в спирте, сплавы НР — в ацетоне.

Количество смолы определяется синтезом, количество остальных компонентов, входящих в состав композиции, рассчитывают в соответствии с заданной рецептурой.

Прессование

В качестве прессизделия получают таблетку диаметром 50 *мм* и толщиной 5 *мм*. Чтобы рассчитать количество пресспорошка, необходимое для получения таблетки, вычисляют ее объем и по объему и плотности пресспорошка определяют навеску для прессования. Плотность пресспорошка с древесной мукой ρ = 1,25—1,4 *г/см*^{3}, с минеральным наполнителем ρ = 1,6—1,95 *г/см*^{3}.

Отвешенное количество сухого пресспорошка засыпают в нагретую до температуры прессования и смазанную олеиновой кислотой прессформу, закрывают форму плунжером и быстро дают необходимое давление. После требуемой выдержки под давлением изделие вынимают из прессформы в горячем состоянии.

Пресспорошки на основе новолачных и резольных смол прессуют при 165 ± 5° С, удельном давлении $P_{уд}$ — 200—300 *кгс/см*² и времени выдержки 1,0—1,5 *мин* на 1 *мм* толщины изделия (для резольных не более 1 *мин*). Выдержка под давлением для пресспорошков на основе ортоноволачных смол составляет 20—40 *сек* на 1 *мм* толщины изделия. При получении изделий из прессматериалов ФКП пресспорошки перед прессованием подсушивают при 140—150° С в течение 2—4 *мин*. Прессование проводят при 165—180° С и $P_{уд}$ = 350 ± ± 5 *кгс/см*²; выдержка под давлением 1,0—1,5 *мин* на 1 *мм* толщины изделия.

Получение литых изделий

Литые смолы представляют собой твердые, неплавкие и нерастворимые материалы, получаемые отверждением в формах жидких резольных смол. Свойства литых смол зависят от соотношения фенола и формальдегида, режима отверждения и природы катализатора. Они могут быть прозрачными и непрозрачными. Литая смола обычно имеет желтый цвет, переходящий под влиянием света и воздуха в темно-коричневый. Изменение окраски обусловлено окислением свободного фенола и продуктов первичной конденсации.

Из резольной смолы, применяемой для получения литого изделия, должно быть удалено основание, примененное в качестве катализатора при конденсации. Для этого резольную смолу перед сушкой промывают водой до нейтральной реакции промывных вод или нейтрализуют смолу органической кислотой.

Для получения литого изделия высушенную резольную смолу наливают в сухие пробирки и нагревают в термостате при 70—90° С в течение нескольких суток до полного отверждения.

Получение амидо-формальдегидных смол

Работа № 23

Получение мочевино-формальдегидной смолы для прессматериалов

$$H\left[-NH-CO-\underset{\substack{|\\ CH_2OH}}{N}-CH_2-NH-CO-NH-CH_2-\right]_n OH$$

Задание

1. Рассчитать количество реагентов в соответствии с рецептурой, исходя из 30 *г* мочевины.

2. Написать реакции образования первичных продуктов конденсации, дальнейшего их превращения в зависимости от pH среды и реакции отверждения.

3. Рассчитать количество компонентов для получения пресскомпозиции.

4. Получить прессизделие (см. стр. 222).

Форма записи результатов

Загрузка для синтеза смолы, г			Загрузка для получения пресскомпозиции, г		
Мочевина	Формальдегид	Формалин (концентрация, %)	Конденсационный раствор	Наполнитель	Стеарат цинка

Рецептура

Мочевина, 1 *моль*
Формальдегид, 1,5 *моль*
Уротропин, 7—9% от мочевины
Щавелевая кислота, 0,5—0,8% от мочевины
Универсальный индикатор

Приборы

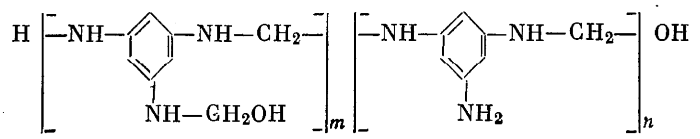
Прибор для синтеза (см. рис. 46)

Проведение опыта

В реакционную колбу загружают формалин, подогревают его до 30—35° С и при перемешивании вводят растворенный в воде уротропин, доводя pH до 7,5—8 по универсальному индикатору. Затем небольшими порциями при перемешивании загружают измельченную мочевину (температура 30—35° С) и после ее растворения добавляют щавелевую кислоту в виде 10—15%-ного раствора. Через 10 *мин* после введения щавелевой кислоты определяют pH смеси. При pH = 6,8 ÷ 7,4 поликонденсацию заканчивают; если значение pH выше, конденсацию продолжают, снижая pH до необходимой величины. Охлажденный раствор смолы применяют для получения пресскомпозиции.

Работа № 24

Получение меламино-формальдегидной смолы для прессматериалов



Задание и форму записи результатов см. в Работе № 23.

Рецептура

Меламин, 1 *моль*
Формальдегид, 3 *моль*
NaOH, 10% раствор
Универсальный индикатор

Приборы

Прибор для синтеза (см. рис. 46)

Примечание. При расчете загрузки исходить из 20 *г* меламина.

Проведение опыта

В колбу загружают формалин и при перемешивании раствор NaOH, доводя pH до 7—7,5. Затем вводят измельченный меламин нагревают смесь при кипении 40 *мин*. Конденсацию заканчивают, когда разбавление пробы реакционной смеси равным объемом воды будет вызывать выпадение осадка. Полученный раствор охлаждают и применяют для получения пресскомпозиции.

Работа № 25

Получение мочевино-меламино-формальдегидной смолы для прессматериалов

Задание и форму записи результатов см. в Работе № 20. Синтез осуществляют в приборе, изображенном на рис. 46. Ниже приведены рецептуры двух мочевино-меламино-формальдегидных смол:

	I	II
Мочевина, *моль*	1	1
Меламин, *моль*	0,2	0,5
Формальдегид, *моль*	2,1	3,0
Уротропин, *г*	~8,5	~13
Моноуреид фталевой кислоты, *г*	2	2,8

Примечание. При расчете загрузки исходить из суммарного количества меламина и мочевины, равного 30 *г*.

Проведение опыта

В реакционную колбу загружают формалин и при перемешивании добавляют уротропин, доводя pH до 8. Затем загружают измельченные мочевину и меламин и при перемешивании нагревают смесь при 70° С в течение 50—60 *мин*. Через 30 *мин* после достижения температуры 70° С в колбу вводят моноуреид фталевой кислоты (см. Примечание). По окончании конденсации раствор смолы охлаждают и применяют для получения пресскомпозиции.

Примечание. Моноуреид фталевой кислоты катализирует отверждение смолы лишь при прессовании. Получают моноуреид сплавлением эквимолярных количеств фталевого ангидрида и мочевины. Тщательно перемешанную смесь компонентов постепенно (во избежание сублимации ангидрида) нагревают до 140° С и выдерживают при этой температуре до затвердения.

Работа № 26

Получение мочевино-формальдегидной смолы для литых изделий

Задание

1. Рассчитать количество реагентов в соответствии с рецептурой исходя из 25 *г* мочевины.

2. Написать реакции образования первичных продуктов конденсации, дальнейшие реакции конденсации в зависимости от pH среды и реакции отверждения.

3. Провести отверждение смолы в пробирке и определить теплостойкость по Вика, ударную вязкость и предел прочности при изгибе по Динстату.

Форма записи результатов

Загрузка, *г*			Выход смолы		Характеристика отвержденной смолы		
Мочевина	Формальдегид	Формалин (концентрация, %)	*г*	% от мочевины	Теплостойкость по Вика, °С	Ударная вязкость по Динстату, *кгс·см/см²*	Предел прочности при изгибе по Динстату, *кгс/см²*

Рецептура

Мочевина, 1 *моль*
Формальдегид, 2 *моль*
NaOH, 10% раствор
Уксусная кислота ледяная, 3% от мочевины
Универсальный индикатор

Приборы

Прибор для синтеза (см. рис. 46)
Прибор для сушки (см. рис. 49)
Термометр
Пробирки

Проведение опыта

В реакционную колбу прибора загружают формалин, добавляют при перемешивании раствор NaOH, доводя pH до 7,5—8, затем загружают измельченную мочевину и при перемешивании нагревают смесь при 80° С в течение 2 *ч*. Охлаждают смесь до 60° С и отгоняют воду при 60—70° С и остаточном давлении 100—120 *мм рт. ст.* до получения вязкого сиропа (см. рис. 49). К охлажденной смоле добавляют ледяную уксусную кислоту и после перемешивания отверждают в пробирках 2 *ч* при 40—45° С, 2 *ч* при 50—55° С, а затем при 100° С. Из отвержденного продукта вырезают таблетки толщиной 5 *мм* и определяют физико-механические свойства.

Работа № 27

Получение меламино-формальдегидной смолы для литых изделий

Задание и форму записи результатов см. в Работе № 26.

Рецептура

Меламин, 1 *моль*
Формальдегид, 3 *моль*
NaOH, 10% раствор
Универсальный индикатор
Глицерин, 20 *г*

Приборы

Прибор для синтеза (см. рис. 46)
Прибор для сушки (см. рис. 49)
Термометр
Пробирки

Примечание. При расчете загрузки исходить из 20 *г* меламина.

Проведение опыта

В реакционную колбу прибора загружают формалин и добавляют при перемешивании раствор NaOH, доводя pH до 7,5 по универсальному индикатору, а затем загружают меламин. Смесь нагревают при кипении в течение 40 *мин*, охлаждают до 70° С и отгоняют воду (см. рис. 49) при 60—70° С и остаточном давлении 100—120 *мм рт. ст.* до получения сиропообразного продукта. К полученной смоле добавляют глицерин и после перемешивания отверждают в пробирках, постепенно нагревая до 150° С. Из отвержденного продукта вырезают таблетки толщиной 5 *мм* и определяют физико-механические свойства материала.

Работа № 28

Получение пенопласта на основе мочевино-формальдегидной смолы

Задание

1. Рассчитать количество реагентов в соответствии с рецептурой, исходя из 25 *г* мочевины.
2. Написать реакции образования первичных продуктов конденсации, реакции их дальнейшего превращения в зависимости от pH среды и реакции отверждения.
3. Получить пенопласт.

Форма записи результатов

Загрузка, *г*				
Мочевина	Формальдегид	Формалин (концентрация, %)	Глицерин	Раствор мочевины, *мл*

Синтез смолы

Рецептура

Мочевина, 1 *моль*
Формальдегид (30% раствор), 2 *моль*
Глицерин, 20—50% от мочевины
Мочевина (50% раствор), 10 *мл*
NaOH, 10% раствор
Муравьиная кислота, 10% раствор
Универсальный индикатор

Приборы

Прибор для синтеза (см. рис. 46)

Проведение опыта

В реакционную колбу загружают формалин и при перемешивании по каплям добавляют сначала раствор NaOH, доводя pH до 7,5—8,0 по универсальному индикатору, а затем измельченную мочевину

и глицерин. Содержимое колбы нагревают на воздушной бане до кипения в течение 15 *мин* (97—98° С), при этом образуется желтоватый сироп. Добавляют по каплям раствор муравьиной кислоты до pH = 4,5 ÷ 5 и выдерживают смесь при температуре кипения до тех пор, пока не обнаруживается помутнение пробы смолы, охлажденной до 20° С при разбавлении пятикратным количеством воды.

Затем в колбу добавляют рассчитанное количество раствора мочевины и смесь нагревают еще несколько минут, пока не обнаруживается помутнения охлажденной до 20° С пробы при добавлении полуторакратного количества воды (увеличение продолжительности конденсации ухудшает вспенивание, при недостаточной длительности конденсации получается трудно затвердевающая пена, которая легко коагулирует). По окончании конденсации реакционную смесь немедленно нейтрализуют раствором едкого натра до pH = 7.

Получение пенообразующей смеси и пенопласта

Рецептура	Приборы
Некаль, 8 *г*	Колба коническая емкостью 50 *мл*
Резорцин, 1,3 *г*	Фарфоровый стакан емкостью 250 *мл*
H_3PO_4 (60% раствор), 7,2 *г*	Венчик для сбивания пены
Дистиллированная вода, 18 *мл*	Коробка из картона или плотной бумаги

Примечание. Количества реактивов указаны в соответствии с рецептурой, приведенной для синтеза смолы.

Проведение опыта

Для приготовления пенообразующей смеси в конической колбе тщательно перемешивают некаль, резорцин, фосфорную кислоту и дистиллированную воду до образования однородного раствора. Затем в стакан помещают 5 *мл* полученного пенообразователя и взбивают пену при помощи маленького венчика, укрепленного на механической мешалке. К хорошо взбитой пене (не прекращая перемешивания) прибавляют 50 *мл* полученного ранее раствора смолы и продолжают взбивать содержимое стакана до образования однородной устойчивой пены. Затем пену переносят в картонную или бумажную коробку), наполняя ее до краев, и оставляют при комнатной температуре на несколько дней до отверждения.

Работа № 29

Получение пенопласта на основе меламино-формальдегидной смолы

Задание и форму записи результатов см. в Работе № 28 (при расчете количества реагентов исходить из 20 *г* меламина).

Синтез смолы

Рецептура	Приборы
Меламин, 1 *моль*	Прибор для синтеза (см. рис. 46)
Формальдегид, 3 *моль*	
Глицерин, 20—50% от меламина	
$NaOH$, 10% раствор	
Универсальный индикатор	

Проведение опыта

В реакционную колбу загружают формалин и при перемешивании вводят по каплям раствор $NaOH$ до $pH = 8$—8,5 по универсальному индикатору. Затем загружают глицерин и измельченный меламин. Смесь при перемешивании нагревают при 90—95° С в течение 40 *мин*.

Получение пенообразующей смеси и пенопласта

Рецептура, приборы, а также методика приготовления пенообразующей смеси и получения пенопласта даны в работе № 28.

Получение прессованных изделий из амидо-формальдегидных смол

Получение пресскомпозиции

Ниже приведена рецептура (в вес. ч.) пресскомпозиции на основе амидо-формальдегидной смолы, в которой наполнителем является сульфитная целлюлоза, а стеарат цинка — смазывающим веществом:

Мочевина, меламин или смесь мочевины с меламином в конденсационном растворе	100
Сульфитная целлюлоза	65—72
Стеарат цинка	1,0
Краситель (в зависимости от глубины окраски)	—

В фарфоровой чашке тщательно перемешивают все компоненты композиции до получения однородно пропитанного наполнителя и сушат в термостате при 60—70° С до образования хрупкой при охлаждении массы. Высушенную композицию растирают в ступке и прессуют при 150—160° С и удельном давлении 250—350 *кгс/см²*. Выдержка для мочевино-формальдегидной смолы составляет 60—90 *сек* на 1 *мм* толщины изделия, а для меламино-формальдегидной смолы — 40—60 *сек*. После смыкания прессформы делают одну-две подпрессовки.

Количество пресскомпозиции, необходимое для получения таблетки диаметром 50 *мм* и толщиной 5 *мм*, определяют исходя из объема таблетки и плотности прессматериала. Плотность прессматериала с мочевино-формальдегидной смолой в качестве связующего и с органическим наполнителем принимают равной 1,35—1,45, а с меламино-формальдегидной смолой — 1,45—1,55 *г/см³*.

Прессование

Методика прессования приведена для феноло-формальдегидных смол (см. стр. 215).

Получение полиэфирных смол

Определение кинетики и глубины процесса полиэтерификации

По мере течения процесса поликонденсации дикарбоновых кислот и гликолей кислотное число реакционной смеси падает, а количество выделяющейся при поликонденсации воды увеличивается. Определение кислотного числа на различных стадиях поликонденсации и измерение объема выделившейся воды дает возможность проследить за кинетикой процесса.

Кислотное число определяют по стандартной методике (см. стр. 119) титрованием навески реакционной смеси (0,3—0,4 *г*), растворенной в 15 *мл* спирто-бензольной смеси (1 : 1), 0,1 н. спиртовым раствором KOH.

Теоретическое кислотное число (или начальное кислотное число исходной реакционной смеси) рассчитывают из соотношения компонентов и их молекулярного веса:

$$\text{КЧ}_{\text{теор}} = \frac{2 \cdot 56{,}11 \cdot 1000}{M_{\Sigma}}$$

где M_{Σ} — суммарный молекулярный вес исходной смеси.

Количество выделяющейся в процессе поликонденсации воды можно замерить, пользуясь прибором Дина — Старка. Если вода не улавливается, то количество ее можно рассчитать, зная теоретическое КЧ и КЧ полученного полиэфира.

Из уравнений реакции следует, что на 1 *моль* ангидрида дикарбоновой кислоты, вступившего в реакцию поликонденсации, выделяется 1 *моль* воды, а на 1 *моль* дикарбоновой кислоты выделяется 2 *моль* воды. Тогда количество воды X, выделившейся в процессе получения полиэфира с определенным кислотным числом ($\text{КЧ}_{\text{эф}}$), будет равно:

$$X = \left(1 - \frac{\text{КЧ}_{\text{эф}}}{\text{КЧ}_{\text{теор}}}\right) \cdot 18n$$

$$X = \left(1 - \frac{\text{КЧ}_{\text{эф}}}{\text{КЧ}_{\text{теор}}}\right) \cdot 18 \cdot 2m$$

где n — число молей ангидрида дикарбоновой кислоты;
m — число молей дикарбоновой кислоты.

Выход полиэфира (N) можно определить как прямым взвешиванием (взвесив колбу с полученным полиэфиром и пустую колбу), так и по разности загрузки компонентов и количества выделившейся воды (количество воды замеряют или рассчитывают).

Примеры расчета. Состав реакционной смеси: 1 *моль* этиленгликоля, 0,4 *моль* фталевого ангидрида и 0,6 *моль* малеинового ангидрида. Определить суммарный молекулярный вес и теоретическое кислотное число этой смеси. Рассчитать количество выделившейся воды и выход полиэфира ($КЧ_{эф}$ = 140).

Решение:

$$M_{\Sigma} = 62 + 148 \cdot 0{,}4 + 98 \cdot 0{,}6 = 180\ г$$

$$КЧ_{теор} = \frac{2 \cdot 56{,}11 \cdot 1000}{180} = 625$$

$$X = \left(1 - \frac{140}{625}\right) \cdot 18 \cdot 1 = 14\ г$$

$$N = 180 - 14 = 166\ г$$

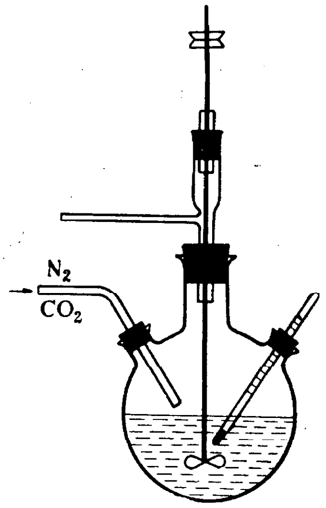


Рис. 51. Прибор для получения полиэфирной смолы.

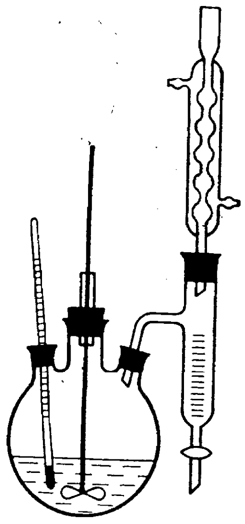


Рис. 52. Прибор для получения полиэфирной смолы.

Состав реакционной смеси: 1 *моль* этиленгликоля, 0,4 *моль* малеинового ангидрида, 0,3 *моль* фталевого ангидрида и 0,3 *моль* адипиновой кислоты. Определить суммарный молекулярный вес и теоретическое кислотное число этой смеси. Рассчитать количество выделившейся воды и выход полиэфира ($КЧ_{эф}$ = = 140).

Решение:

$$M_{\Sigma} = 62 + 98 \cdot 0{,}4 + 148 \cdot 0{,}3 + 146 \cdot 0{,}3 = 189{,}4\ г$$

$$КЧ_{теор} = \frac{2 \cdot 56{,}11 \cdot 1000}{189{,}4} = 596$$

При полном завершении реакции поликонденсации должно выделиться $0{,}4 \cdot 1 + 0{,}3 \cdot 1 + 0{,}3 \cdot 2 = 1{,}3$ *моль* воды.

$$X = \left(1 - \frac{140}{596}\right) \cdot 18 \cdot 1{,}3 = 17{,}9\ г$$

$$N = 189{,}4 - 17{,}9 = 171{,}5\ г$$

Примечание. 1. При расчете $КЧ_{теор}$ в знаменатель следует ставить суммарный молекулярный вес реакционной смеси, соответствующий рецептуре, в которую входит 1 *моль* кислотных реагентов. Если в знаменатель ставится суммарный молекулярный вес загружаемой реакционной смеси, в которой содержание кислотных реагентов больше или меньше, чем 1 *моль*, то в числитель следует ввести соответствующий коэффициент. Так, если загружается в сумме 1,5 *моль* кислотных реагентов, то в числитель следует ввести коэффициент 1,5; если загружается 0,35 *моль* — 0,35.

2. Так как поликонденсация проводится при высокой температуре, возможны потери гликоля (особенно в случае синтеза с подачей инертного газа). Поэтому в реакционную смесь гликоль следует вводить с некоторым избытком.

3. Полиэфирные смолы получают в приборе (рис. 51 или 52); затвором может служить (рис. 52) смазанная вазелином резиновая трубка, надетая на мешалку и трубку для центрирования мешалки (внутренний диаметр этой трубки примерно на 2 *мм* больше диаметра мешалки). Длина резиновой трубки, надетой на мешалку, составляет около 1 *см*.

Поликонденсацию лучше проводить в атмосфере азота или углекислого газа. Для поликонденсации применяют 0,3—0,5 *моль* гликоля, количество остальных реагентов рассчитывают, исходя из заданной рецептуры.

Работа № 30

Получение полиэфирных смол линейного строения

$$H[-OR-O-OC-R'-CO-]_nOH$$

Таблица 16

Рецептуры для получения полиэфирных смол линейного строения (в моль)

Компоненты	Номер рецептуры												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Адипиновая кислота	1,0	1,0	—	—	—	—	0,05	0,10	—	—	—	—	0,90
Себациновая кислота	—	—	1,0	1,0	—	—	0,95	0,90	0,95	0,90	0,85	0,80	—
Фталевый ангидрид	—	—	—	—	1,0	1,0	—	—	0,05	0,10	0,15	0,20	0,10
Этиленгликоль	1,1	—	1,1	—	1,1	—	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Диэтиленгликоль	—	1,05	—	1,05	—	1,05	—	—	—	—	—	—	—

Задание

1. Рассчитать количество реагентов (в *г*) в соответствии с заданной рецептурой (табл. 16), исходя из 0,3—0,5 *моль* гликоля.

2. Написать схему реакции поликонденсации.

3. Снять кинетику процесса поликонденсации.

4. Определить выход полиэфира (в *г* и вес. %) по результатам взвешивания и по кислотному числу.

5. Начертить кривые зависимости кислотного числа, молекулярного веса и количества выделившейся воды от продолжительности поликонденсации.

6. Определить растворимость смолы в органических растворителях.

Форма записи результатов

Начало процесса . . . .
Конец процесса . . . .
$КЧ_{теор}$ . . . .

Загрузка					Продолжительность процесса, г	Выход смолы		Кинетика процесса			Характеристика смолы		
Гликоль		Кислота (ы)		Общая навеска, ч		г	вес. % (от теоретического)	Время от начала опыта, *мин*	Навеска смолы, *г*	Количество 0,1 н. КОН, *мл*	$КЧ_{эф}$	Мол. вес	Количество воды, *мл*
моль	*г*	*моль*	*г*										

Реактивы

Гликоль
Кислота(ы)
Ангидрид
Спирто-бензольная смесь (1 : 1), 100 *мл*
КОН, 0,1 н. спиртовый раствор
Фенолфталеин, 1% спиртовый раствор

Приборы

Прибор (см. рис. 51 или 52)
Колбы конические емкостью 50 *мл*
Цилиндр мерный емкостью 25 *мл*
Трубка с оттянутым концом для отбора проб
Фарфоровая чашка
Микробюретка емкостью 5 *мл*

Проведение опыта

В реакционную колбу прибора загружают ангидрид, кислоту(ы) и гликоль и после сборки прибора содержимое колбы постепенно (в течение 35—40 *мин*) при перемешивании нагревают на масляной или воздушной бане до 185—195° С и проводят поликонденсацию при этой температуре. В случае проведения процесса поликонденсации в среде инертного газа (азот или углекислый газ), последний после того как температура достигнет 100° С, начинают подавать в реакционную колбу через промежуточную склянку с гликолем со скоростью 2—3 пузырька в секунду через трубку, почти доходящую до поверхности реакционной смеси.

Для определения кинетики процесса поликонденсации через 30 *мин* 1, 2, 3 и 4 *ч* после получения однородной смеси в предварительно взвешенные колбы отбирают пробы (0,3—0,4 *г* с точностью до 0,0002 *г*), в которых определяют кислотное число. Поликонденсацию прекращают, когда кислотное число реакционной смеси достигнет 30—40. Если поликонденсацию проводят в приборе, изображенном на рис. 52, одновременно с отбором проб отмечают количество воды, выделившейся в приборе Дина — Старка. По полученным значениям килотного числа рассчитывают молекулярный вес и количество выделившейся воды.

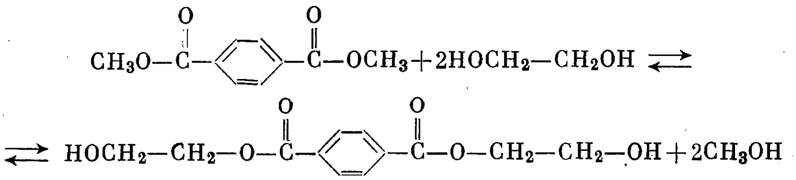
Разогретую смолу выливают из колбы в фарфоровую чашку и после охлаждения анализируют.

Работа № 31

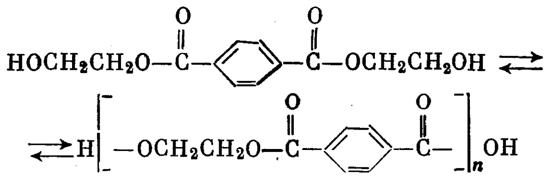
Получение полиэтилентерефталата

Получение гетероцепного сложного полиэфира терефталевой кислоты и этиленгликоля — полиэтилентерефталата осуществляется взаимодействием диметилтерефталата с этиленгликолем в расплаве. Синтез проводят в две стадии:

1. Переэтерификация диметилтерефталата этиленгликолем:



2. Поликонденсация дигликольтерефталата



Задание

1. Определить выход продукта (в *г*).
2. Определить температуру плавления полимера.
3. Определить растворимость полимера.

Форма записи результатов

Загрузка					Условия переэтерификации		Условия поликонденсации		Выход полиэфира, *г*	$T_{пл}$, °C
Диметилтерефталат		Этиленгликоль		Ацетат цинка, *г*	Температура, °C	Продолжительность, *ч*	Температура, °C	Продолжительность, *ч*		
г	*моль*	*г*	*моль*							

Реактивы

Диметилтерефталат, 7,76 *г* (0,04 *моль*)
Этиленгликоль, 5,89 *г* (0,09 *моль*)
Ацетат цинка, 0,03 *г*

Приборы

Прибор (рис. 53)

Проведение опыта

Переэтерификация диметилтерефталата. В реакционную пробирку из тугоплавкого стекла прибора, изображенного на рис. 53, загружают диметилтерефталат и этиленгликоль с растворенным в нем ацетатом цинка. Пробирку погружают в баню со сплавом Вуда и нагревают до 190—195° С в токе инертного газа. Метиловый спирт,

выделяющийся из реакционной смеси в процессе переэтерификации, который длится 3—4 *ч*, конденсируется в ловушке.

Затем температуру поднимают до 197—198° С в течение 2—3 *ч* и отгоняют избыток этиленгликоля, постепенно повышая температуру до 260—270° С. После отгонки этиленгликоля реакционную пробирку с полученным продуктом охлаждают в токе азота, постепенно извлекая ее из бани со сплавом Вуда. (В процессе охлаждения необходимо обернуть пробирку асбестовой тканью для предохранения рук от осколков стекла в случае растрескивания пробирки).

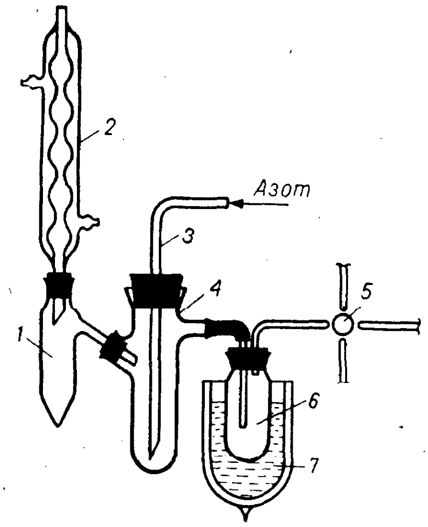


Рис. 53. Схема установки для получения полиэтилентерефталата:

1 и *6* — ловушки; *2* — холодильник; *3* — трубка для ввода азота; *4* — конденсационная пробирка; *5* — трехходовой кран; *7* — сосуд Дьюара.

Конденсация дигликольтерефталата. Реакцию конденсации проводят в той же реакционной пробирке, в которой получен и находится дигликольтерефталат, удалив из нее воздух попеременным эвакуированием и заполнением азотом. Затем нагревают пробирку до температуры плавления массы, опускают капилляр, осторожно переключают трехходовой кран на вакуум и продолжают нагревание смеси до 250—260° С при остаточном давлении 1—2 *мм рт. ст.*

В процессе поликонденсации происходит выделение этиленгликоля, который собирают в ловушке, погруженной в сосуд Дьюара с охлаждающей смесью (от —20 до —30° С). При этом наблюдается увеличение вязкости расплава, что оценивают визуально по замедлению скорости прохождения через расплав пузырьков азота. Смесь нагревают до прекращения выделения этиленгликоля и получения наибольшей вязкости расплава. После этого кран переключают на подачу азота, капиллярную трубку поднимают выше поверхности расплава и удаляют баню.

Пробирку охлаждают в токе азота, обернув ее асбестовой тканью. После этого осторожно разбивают пробирку и извлекают желтоватого цвета полимер.

Работа № 32

Получение полиэфирной смолы поликонденсацией адипиновой кислоты и пентаэритрита

Задание

1. Рассчитать количество реагентов в соответствии с рецептурой, исходя из 0,2—0,4 *моль* пентаэритрита.

2. Написать схему реакции поликонденсации.

3. Снять кинетику процесса поликонденсации.

4. Определить выход полиэфира (в *г* и вес. %).

5. Начертить кривые зависимости кислотного числа, молекулярного веса и количества выделившейся воды от продолжительности поликонденсации.

6. Определить содержание золь- и гель-фракции в полученной смоле.

Форма записи результатов синтеза см. в работе № 30.

Реактивы	Приборы
Адипиновая кислота, 1,0 *моль*	Прибор (рис. 52)
Пентаэритрит, 1,0 *моль*	Колбы конические емкостью 50 *мл*
Спирто-бензольная смесь (1 : 1)	Цилиндр мерный емкостью 25 *мл*
КОН, 0,1 н. спиртовый раствор	Трубка с оттянутым концом для отбора проб
Фенолфталеин, 1% спиртовый раствор	Фарфоровая чашка
	Микробюретка емкостью 5 *мл*

Проведение опыта

В реакционную колбу прибора загружают кислоту и спирт, содержимое колбы при перемешивании нагревают на масляной бане до 170—175° С и проводят поликонденсацию при этой температуре.

Для определения кинетики процесса через 10, 20, 30, 40 и 60 *мин* после сплавления мономеров в предварительно взвешенные колбы отбирают пробы (0,3—0,4 *г* с точностью до 0,0002 *г*) реакционной смеси, в которых определяют кислотные числа. Одновременно отмечают количество воды, выделившейся в приборе Дина — Старка. Поликонденсацию проводят до начала гелеобразования.

Полиэфир переносят в фарфоровую чашку и анализируют. Определяют конечное кислотное число и содержание золь- и гель-фракций экстракцией ацетоном или спиртом в приборе Сокслета.

Работа № 33

Получение полиэфирной смолы поликонденсацией фталевого ангидрида и глицерина

Задание см. в Работе № 32, форма записи результатов в Работе № 30.

Реактивы	Приборы
Фталевый ангидрид, 3 *моль*	Прибор (см. рис. 52)
Глицерин, 2 *моль*	Колбы конические емкостью 50 *мл*
Спирто-бензольная смесь (1 : 1)	Цилиндр мерный емкостью 25 *мл*
КОН, 0,1 н. спиртовый раствор	Трубка с оттянутым концом для отбора проб
Фенолфталеин, 1% спиртовый раствор	Фарфоровая чашка
	Микробюретка емкостью 5 *мл*

Проведение опыта

В реакционную колбу прибора загружают фталевый ангидрид и глицерин и содержимое колбы после сборки прибора постепенно (в течение 25—30 *мин*) при перемешивании нагревают на масляной или воздушной бане до 150—160° С. Поликонденсацию ведут до получения продукта с КЧ = 90 ÷ 120.

Для определения кинетики процесса через 15, 30, 60, 120, 180 *мин*, после получения однородной массы в предварительно взвешенные колбы отбирают пробы реакционной смеси (0,3—0,4 *г* с точностью до 0,0002 *г*), в которых определяют кислотное число. Одновременно отмечают количество воды, выделившейся в приборе Дина — Старка.

По окончании поликонденсации смолу выливают в фарфоровую чашку. Часть смолы помещают в две пробирки, одну из которых выдерживают в термостате при 200—220° С в течение 1 *ч*, другую — в течение 2 *ч*, и определяют содержание золь- и гель-фракций в отвержденных продуктах экстракцией навески смолы ацетоном в приборе Сокслета.

Работа № 34

Получение полиэфирной смолы поликонденсацией этиленгликоля и лимонной кислоты

Задание см. в Работе № 32, форму записи результатов — в Работе № 30.

Реактивы	Приборы
Этиленгликоль, 1,3 *моль*	Прибор (см. рис. 52)
Лимонная кислота, 1 *моль*	Колбы конические емкостью 50 *мл*
Спирто-бензольная смесь (1 : 1)	Цилиндр мерный емкостью 25 *мл*
КОН, 0,1 н. спиртовый раствор	Трубка с оттянутым концом для отбора проб
Фенолфталеин, 1% спиртовый раствор	Фарфоровая чашка
	Микробюретка емкостью 5 *мл*

Проведение опыта

В реакционную колбу прибора загружают гликоль и кислоту, собирают прибор и содержимое колбы постепенно при перемешивании нагревают на масляной бане до 150—155° С. Поликонденсацию ведут при этой температуре до получения продукта, образующего при охлаждении пробы хрупкую стеклообразную массу.

Для определения кинетики процесса через 10, 20, 30, 60, 90 *мин* после получения однородной смеси из колбы отбирают пробы (0,3—0,4 *г* с точностью до 0,0002 *г*) в предварительно взвешенные колбы и определяют кислотное число. Одновременно отмечают количество воды, выделившейся в приборе Дина — Старка.

Полиэфир охлаждают и анализируют. Определяют конечное кислотное число и температуру плавления. Часть полиэфира помещают в пробирку и нагревают при 180° С в течение 2 *ч*, после чего определяют содержание золь- и гель-фракций.

Работа № 35

Получение ненасыщенных полиэфирных смол

В качестве отвердителей ненасыщенных полиэфирных смол можно применять стирол, метилметакрилат, винилацетат или смесь стирола с метилметакрилатом (1 : 1); в качестве наполнителей — приведенные ниже вещества (в вес. % от полиэфира):

Кварцевая мука	100—150
Каолин	60
Мел	60—100
Тальк	60—80

Таблица 17

Рецептуры для получения ненасыщенных полиэфирных смол (в моль)

Компоненты	Номер рецептуры						
	1	2	3	4	5	6	7
Этиленгликоль	1,1	—	1,1	—	1,1	—	—
Диэтиленгликоль	—	1,1	—	1,1	—	1,1	1,1
Малеиновый ангидрид	0,6	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	1,0
Фталевый ангидрид	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5	0,5	—
Адипиновая кислота	0,2	0,2	—	—	—	—	—
Себациновая кислота	—	—	0,2	0,2	—	—	—

Задание

1. Рассчитать количество реагентов (в *г*), в соответствии с заданной рецептурой (табл. 17), исходя из 0,4—0,5 *моль* гликоля.

2. Написать схемы реакции поликонденсации и отверждения.

3. Написать реакцию взаимодействия перекиси бензоила с диметиланилином.

4. Снять кинетику процесса поликонденсации.

5. Определить выход полиэфира (в *г* и вес. %) по результатам взвешивания и по кислотному числу.

6. Начертить кривые зависимости кислотного числа, молекулярного веса и количества выделившейся воды от продолжительности поликонденсации.

7. Провести отверждение полученной смолы с наполнителем или без него.

8. Определить теплостойкость по Вика и твердость по Бринеллю отвержденных образцов.

Форму записи результатов см. в Работе № 30.

Реактивы

- Адипиновая или себациновая кислота
- Малеиновый ангидрид
- Фталевый ангидрид
- Этилен- или диэтиленгликоль
- Гидрохинон
- Перекись бензоила
- Диметиланилин
- Винильный мономер (по заданию)
- Спирто-бензольная смесь (1 : 1)
- KOH, 0,1 н. спиртовый раствор
- Фенолфталеин, 1% спиртовый раствор

Приборы

- Прибор (см. рис. 51)
- Промежуточная склянка с гликолем
- Колбы конические емкостью 50 *мл*
- Цилиндр мерный емкостью 25 *мл*
- Трубка с оттянутым концом для отбора проб
- Микробюретка емкостью 5 *мл*
- Фарфоровая чашка
- Стеклянная палочка

Примечание. Так как количество используемого диметиланилина очень мало, то целесообразно приготовить раствор его в мономере и добавлять определенное количество этого раствора.

Проведение опыта

Синтез полиэфирной смолы. В реакционную колбу прибора загружают рассчитанные количества реагентов и после сборки прибора реакционную смесь нагревают в течение 45—50 *мин* при перемешивании на масляной или воздушной бане до 195—200° С. Поликонденсацию проводят при этой температуре. Когда температура бани достигнет 100° С, начинают подачу азота или углекислого газа через трубку, доходящую почти до поверхности реакционной массы. Скорость подачи газа регулируют зажимом так, чтобы через промежуточную склянку с гликолем проходило 2—3 пузырька в секунду.

Для определения кинетики процесса через 30, 60, 120, 180 *мин* после получения в реакционной колбе однородной смеси в предварительно взвешенные колбы отбирают пробы (0,3—0,4 *г* с точностью до 0,0002 *г*), в которых определяют кислотное число, молекулярный вес и количество выделившейся воды.

Поликонденсацию заканчивают, когда кислотное число достигнет значения 30—40. По окончании поликонденсации смолу охлаждают до 90—100° С, вводят в нее 0,02% гидрохинона и перемешивают до полного растворения гидрохинона.

Отверждение полиэфирной смолы. Для отверждения применяют 35% мономера, 1% перекиси бензоила и 0,01% диметиланилина (от смолы).

После растворения гидрохинона в реакционную колбу загружают 70% от рассчитанного для отверждения количества мономера, и содержимое колбы перемешивают до полного растворения полиэфира в мономере. В фарфоровую чашку выливают раствор полиэфира и раствор перекиси бензоила в оставшемся мономере. К хорошо перемешанной смеси добавляют растворенный в мономере диметиланилин и после тщательного перемешивания смесь заливают в пробирки, предварительно обработанные 10% раствором кремнийорганического каучука в толуоле и высушенные в термостате при 100° С. (Фарфоровую чашку необходимо сразу после этого вымыть).

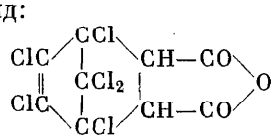
Отверждение проводят при комнатной температуре до тех пор, пока образец не начнет отлипать от пробирки. Если через сутки образцы не отвердились, можно поместить пробирки на 2—3 *ч* в термостат при 45—50° С.

В случае получения изделий с наполнителем последний вводят в раствор смолы после добавления раствора перекиси бензоила. Смесь хорошо перемешивают, добавляют раствор диметиланилина и тщательно перемешанную композицию помещают в подготовленные заранее пробирки.

Работа № 36

Получение самозатухающей ненасыщенной полиэфирной смолы

Одним из недостатков ненасыщенных полиэфиров типа полиэфирмалеинатов является их горючесть. Для снижения горючести применяют специфические добавки (окись сурьмы, хлор- и бромсодержащие парафины, поливинилхлорид, фосфорорганические соединения) или вводят в цепь полиэфира атомы галогена и фосфора, используя в реакции поликонденсации соответствующие мономеры, например хлорэндиковый ангидрид:



Задание см. в Работе № 35, форму записи результатов — в Работе № 30.

Реактивы

- Малеиновый ангидрид, 0,6 *моль*
- Хлорэндиковый ангидрид, 0,4 *моль*
- Этиленгликоль, 1,1 *моль*
- Гидрохинон
- Перекись бензоила
- Диметиланилин
- Винильный мономер (по заданию)
- Спирто-бензольная смесь (1 : 1)
- KOH, 0,1 н. спиртовый раствор
- Фенолфталеин, 1% спиртовый раствор

Приборы

- Прибор (см. рис. 51)
- Промежуточная склянка с гликолем
- Колбы конические емкостью 50 *мл*
- Цилиндр мерный емкостью 25 *мл*
- Трубка с оттянутым концом для отбора проб
- Микробюретка емкостью 5 *мл*
- Фарфоровая чашка
- Стеклянная палочка

Проведение опыта см. в Работе № 35.

Работа № 37

Получение эпоксидно-полиэфирной смолы марки ЭПС-3

Смола ЭПС-3 представляет собой композицию на основе смолы ПН-3 (продукт поликонденсации этиленгликоля с малеиновым ангидридом и адипиновой кислотой), эпоксидной смолы ЭД-5 и стирола. Отверждается полиэфирная смола стиролом.

Наличие в полиэфирных смолах концевых гидроксильных и карбоксильных групп, а в эпоксидных смолах — эпоксидных и гидроксильных групп, способных при повышенных температурах реагировать между собой и с ангидридами дикарбоновых кислот (см. Отверждение эпоксидных смол), позволяет получать продукты, в которых полимерные цепи соединены между собой химическими связями. Отвержденная композиция обладает более высокими физико-химическими показателями, чем отвержденные исходные смолы.

Задание

1. Написать схемы реакций, проходящих при отверждении композиции.

2. Провести отверждение смолы ПН-3 и смолы ЭПС-3.

3. Определить теплостойкость по Вика и твердость по Бринелю отвержденных образцов.

4. Определить содержание нерастворимого продукта экстракцией ацетоном.

Форма записи результатов

Загрузка
ПН-3, *г* . . . . . .
ЭД-5, *г* . . . . . .
Стирол, *мл* . . . . . .

Выход смолы ЭПС-3, *г* . . . .

Загрузка				Выход ЭПС-3, *г*	Теплостойкость по Вика, °С		Твердость по Бринеллю *кгс/мм²*		Содержание гель-фракции, %	
ЭПС-3, *г*	Малеиновый ангидрид, *г*	ПБ, *г*	ДМА (раствор), *мл*		ПН-3	ЭПС-3	ПН-3	ЭПС-3	ПН-3	ЭПС-3

Получение смолы ЭПС-3

Реактивы

Полиэфирмалеинатная смола ПН-3, 100 *г*
Эпоксидная смола ЭД-5, 35,7 *г*
Стирол, 5 *мл*

Приборы

Фарфоровый стакан емкостью 250 *мл*
Мешалка механическая
Пробирки

Проведение опыта

Полиэфирную и эпоксидную смолы и стирол перемешивают в стакане при комнатной температуре до получения однородной массы.

Отверждение смолы ЭПС-3

Рецептура (в *г*)

Смола ЭПС-3	100
Малеиновый ангидрид	7,5
Перекись бензоила (паста)	1,0
Диметиланилин, (10% раствор в стироле)	5,0

Примечание. Паста перекиси бензоила представляет собой смесь перекиси бензоила с дибутилфталатом в соотношении 1 : 1.

Проведение опыта

К смоле ЭПС-3 приливают при перемешивании нагретый до 65—70° С малеиновый ангидрид. Затем к смеси добавляют раствор диметиланилина в стироле и после перемешивания вводят перекись бензоила. Полученную смесь тщательно перемешивают, помещают в заранее подготовленные пробирки и отверждают в течение суток при комнатной температуре, затем 5 *ч* при 125° С и еще 5 *ч* при 150° С. (По окончании работы стакан следует сразу же вымыть ацетоном).

Работа № 38

Получение эпоксидно-полиэфирной смолы марки ЭПС-4

Смола ЭПС-4 представляет собой композицию на основе промышленных полиэфирмалеинатной смолы ПН-3, полиэфиракрилатной смолы ТГМ-3 и эпоксидной смолы ЭД-5. Отверждение композиции происходит в результате сополимеризации ненасыщенных звеньев полиэфирных смол, а также в результате взаимодействия гидроксильных и карбоксильных концевых групп полиэфирмалеинатной смолы с гидроксильными и эпоксидными группами эпоксидной смолы между собой и с хлорэндиковым ангидридом (см. Отверждение эпоксидных смол). Для снижения горючести в композицию вводят трехокись сурьмы.

Отвержденная композиция имеет значительно лучшие физико-механические свойства, чем отвержденные исходные полиэфирные смолы.

Задание и форму записи результатов см. в Работе № 37.

Получение смолы ЭПС-4

Рецептура	Приборы
Полиэфирмалеинатная смола ПН-3, 59 вес. ч.	Стакан фарфоровый емкостью 250 *мл*
Полиэфиракрилатная смола ТГМ-3, 21 вес. ч.	Мешалка механическая
Эпоксидная смола ЭД-5, 20 вес. ч.	Пробирки

Примечание. При расчете загрузки исходить из 20 *г* смолы ПН-3.

Проведение опыта

В стакан загружают навески трех смол в указанном соотношении и смесь перемешивают при комнатной температуре до образования однородной массы.

Отверждение смолы ЭПС-4

Рецептура (в вес. ч.)

Смола ЭПС-4	76
Хлорэндиковый ангидрид	17
Диметиланилин, 10% раствор в смоле ТГМ-3	2,5
Перекись бензоила (паста в дибутилфталате; 1 : 1)	2
Трехокись сурьмы	3

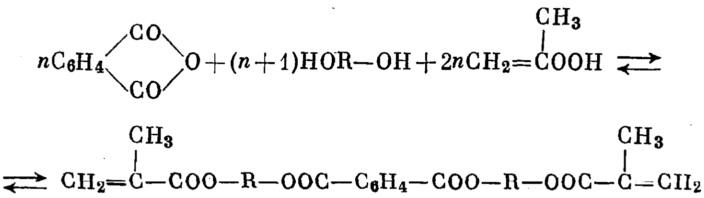
Проведение опыта

К полученной смоле ЭПС-4 добавляют хлорэндиковый ангидрид и содержимое стакана перемешивают вручную при комнатной температуре до полного растворения ангидрида. Затем к смеси добавляют навеску диметиланилина в смоле ТГМ-3, хорошо перемешивают, добавляют трехокись сурьмы, пасту перекиси бензоила и массу снова тщательно перемешивают. Полученную композицию можно хранить не более 90—110 *мин*. Композицию помещают в предварительно подготовленные пробирки и отверждают в течение суток при комнатной температуре, 5 *ч* при 125° С и еще 5 *ч* при 150° С.

Получение полиэфиракрилатов

Полиэфиракрилаты представляют собой олигомерные эфиры, получаемые конденсацией насыщенных дикарбоновых кислот или их ангидридов с гликолями или с глицерином в присутствии одноосновных ненасыщенных кислот (метакриловой, хлоракриловой и др.).

Полиэфиракрилаты получают по одностадийному методу «конденсационной теломеризации». Одноосновные непредельные кислоты являются регуляторами роста цепи — «телогенами». Поликонденсация протекает по схеме:



Молекулярный вес полиэфиракрилатов определяется соотношением двухосновной и одноосновной кислот.

Полиэфиракрилаты отверждаются обычно полимеризацией по концевым двойным связям, но могут отверждаться и путем сополимеризации с другими непредельными соединениями. Для предотвращения гомополимеризации телогена и образующегося олигоэфира в реакционную смесь вводят ингибиторы (гидрохинон, бензохинон, CuCl и др.). Отверждение полиэфиракрилатов обычно проводят в блоке в присутствии инициаторов радикальной полимеризации.

Для отверждения при комнатной температуре применяют бинарные инициирующие системы (перекись бензоила — диметиланилин; гидроперекись кумола — нафтенат кобальта и др.).

Работа № 39

Получение α,ω-диметакрилбис(этиленгликоль)фталата

Работа предусматривает проведение конденсации этиленгликоля, метакриловой кислоты и фталевого ангидрида азеотропным методом с получением олигомерного эфира следующего строения:

$$H_2C{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}\text{—COO—}CH_2CH_2\text{—OCO—}C_6H_4\text{—COO—}CH_2CH_2\text{—OCO—}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{=}CH_2$$

Задание

1. Определить количество воды, выделяющейся в ходе реакции.
2. Определить выход эфира (в вес. % от фталевого ангидрида).
3. Определить эфирное число.
4. Определить бромное число.
5. Определить растворимость продукта в органических растворителях.
6. Провести отверждение олигоэфира в присутствии перекиси бензоила (см. стр. 240).
7. По полученным данным построить кривую зависимости количества выделившейся воды от продолжительности реакции.

Форма записи результатов

Загрузка, г			Выход полиэфира		Эфирное число	Бромное число
Гликоль	Фталевый ангидрид	Метакриловая кислота	г	вес. % от фталевого ангидрида		

Реактивы

Этиленгликоль, 12,4 г (0,2 моль)
Метакриловая кислота, 18,9 г (0,22 моль)
Фталевый ангидрид, 14,8 г (0,1 моль)
Гидрохинон, 0,2 г
Толуол, 50 мл
H_2SO_4 (ρ = 1,84), 1,25 г
Na_2CO_3, 14 г (50% раствор)
Na_2SO_4 (безводный), 50 г

Приборы

Трехгорлая колба емкостью 250 мл
Механическая мешалка вихревого типа с жидкостным затвором
Ловушка Дина — Старка
Обратный холодильник
Глицериновая баня
Капельная воронка емкостью 150—200 мл

Примечание. Количество Na_2CO_3 указано в расчете на сухое вещество.

Проведение опыта

В чистую сухую колбу загружают необходимое количество толуола, подключают мешалку и вводят через боковой тубус этиленгликоль, фталевый ангидрид, гидрохинон, метакриловую и серную

кислоты. Смесь тщательно перемешивают, присоединяют ловушку Дина — Старка с холодильником и нагревают реакционную смесь до 110—115° С на глицериновой или масляной бане. Реакцию проводят в этих условиях в течение 8—10 *ч*, периодически отмечая в ловушке количество выделившейся конденсационной воды.

По окончании синтеза (о чем судят по прекращению выделения воды) реакционную массу охлаждают до комнатной температуры и нейтрализуют при перемешивании 50% раствором соды, который подается небольшими порциями через боковой тубус из капельной воронки.

Затем промывают реакционную смесь дистиллированной водой, отделяют раствор эфира в толуоле от водного слоя, подсушивают эфир добавлением безводного сульфата натрия и отгоняют растворитель при 50—60° С и остаточном давлении 5—10 *мм рт. ст.*

Полученный эфир можно также очистить, пропуская его 30% раствор в толуоле через колонку, заполненную активированной окисью алюминия. После этого отгоняют растворитель.

Работа № 40

Получение α,ω-диметакрилбис(диэтиленгликоль)фталата

Работа предусматривает проведение конденсации диэтиленгликоля, фталевого ангидрида и метакриловой кислоты с получением олигомерного эфира следующего строения:

$$H_2C{=}\underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}{-}CO({-}OCH_2{-}CH_2{-})_2{-}O[{-}COC_6H_4COO({-}CH_2{-}CH_2O{-})_2{-}]_2CO{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{=}CH_2$$

Задание, форму записи результатов и приборы см. в Работе № 39.

Реактивы

Диэтиленгликоль, 15,9 *г* (0,15 *моль*)
Фталевый ангидрид, 14,8 *г* (0,1 *моль*)
Метакриловая кислота, 8,6 *г* (0,1 *моль*)
Гидрохинон, 0,09 *г*
п-Толуолсульфокислота, 1,58 *г*
Толуол, 60 *мл*
$NaCl$, 25 *г*
Na_2CO_3, 5 *г*
Na_2SO_4 (безводный), 50 *г*

Проведение опыта

В чистую сухую колбу загружают необходимое количество толуола, подключают мешалку и вводят через боковой тубус диэтиленгликоль, фталевый ангидрид, гидрохинон, метакриловую кислоту и *п*-толуолсульфокислоту. Присоединяют холодильник, смесь тща-

тельно перемешивают и нагревают до 110—115° С. Реакцию проводят в этих условиях в течение 8—9 *ч*, периодически отмечая в ловушке количество выделившейся воды. По окончании синтеза реакционную массу, охлажденную до комнатной температуры, промывают 10% водным раствором NaCl, нейтрализуют, приливая из делительной воронки 10% водный раствор NaCl, содержащий 5% Na_2CO_3, и окончательно промывают 5% раствором NaCl. Нейтральный толуольный раствор олигоэфира сушат безводным сульфатом натрия, после чего растворитель отгоняют при 50—60° С и остаточном давлении 5—10 *мм рт. ст.*

В случае необходимости очистку продукта можно проводить, используя активированную окись алюминия (см. Работу № 39).

Работа № 41

Получение α, ω-диметакрилтриоксиэтилена

Работа предусматривает проведение конденсации триэтиленгликоля и хлорангидрида метакриловой кислоты с получением олигомерного эфира следующего строения:

$$\begin{array}{c} CH_3 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_3 \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ CH_2{=}C{-}COO({-}CH_2{-}CH_2O{-})_3OC{-}C{=}CH_2 \end{array}$$

Задание

1. Определить выход эфира (в вес. % от теоретического).
2. Определить растворимость олигоэфира в различных растворителях.
3. Определить бромное число.
4. Определить эфирное число.
5. Провести отверждение олигоэфира в присутствии перекисного инициатора (см. стр. 240).

Форму записи результатов см. в Работе № 39.

Реактивы

Триэтиленгликоль, 15,1 *г* (0,1 *моль*)
Хлорангидрид метакриловой кислоты, 23,0 *г* (0,22 *моль*)
NaOH, 16,8 *г* (0,42 *моль*)
Cu_2Cl_2, 0,1 *г*
HCl (1% раствор), 200 *мл*
Na_2SO_4 (безводный), 50 *г*

Приборы

Трехгорлая колба емкостью 250 *мл*
Механическая мешалка с жидкостным затвором
Термометр
Делительная воронка емкостью 250 *мл*
Капельная воронка емкостью 50—100 *мл*

Проведение опыта

В чистую колбу вносят триэтиленгликоль, водный раствор едкого натра и полухлористую медь для стабилизации хлорангидрида метакриловой кислоты и образующегося эфира. Реакционную смесь охла-

ждают до 0° С, после чего при энергичном перемешивании приливают по каплям необходимое количество хлорангидрида метакриловой кислоты так, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 0° С. По окончании введения хлорангидрида реакционную смесь перемешивают в течение 3—4 *ч* при комнатной температуре. Образовавшийся эфирный слой отделяют, тщательно отмывают от щелочи разбавленной соляной кислотой и промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции. Промытый эфир сушат над прокаленным сульфатом натрия, после чего перегоняют при остаточном давлении 2 *мм рт. ст.*

Трехмерная полимеризация полиэфиракрилатов

Отверждение полиэфиракрилатов в условиях переработки их в изделия обычно проводят в блоке в присутствии инициаторов радикальной полимеризации при атмосферном давлении в отсутствие непредельных летучих мономеров. При этом не образуется побочных продуктов и объем реакционной смеси изменяется незначительно. Отверждение ускоряется при нагревании (50—120° С).

Горячее отверждение полиэфиракрилатов. В слегка нагретом олигоэфире растворяют перекись бензоила (1 вес. % от олигоэфира), смесь тщательно размешивают стеклянной палочкой и заполняют приготовленным составом формы (стеклянные пробирки или ампулы, предварительно обработанные 10% раствором полиизобутилена в толуоле и высушенные в термошкафу при 90—100° С).

Отверждение олигоэфира проводят в термостате при 80° С до получения твердого прозрачного продукта, который легко извлекается из формы. Отвержденный полиэфир исследуют на растворимость в органических растворителях.

Холодное отверждение полиэфиракрилатов. В нагретый олигоэфир вносят рассчитанное количество диметиланилина (0,3 вес. % от олигоэфира), а затем быстро добавляют перекись бензоила. Смесь тщательно размешивают стеклянной палочкой и разливают в предварительно подготовленные формы (см. Горячее отверждение полиэфиракрилатов). Формы с приготовленным составом выдерживают на воздухе до получения твердого прозрачного продукта. В качестве бинарной инициирующей системы можно также использовать гидроперекись кумола и нафтенат кобальта.

Получение эпоксидных смол

Работа № 42

Получение эпоксидной смолы на основе 4,4'-диоксидифенилпропана и резорцина

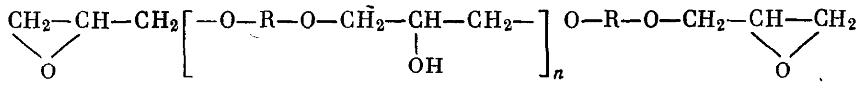


Таблица 18

Рецептуры для получения эпоксидных смол (в моль)

Компоненты	Номер рецептуры									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Диоксидифенилпропан (ДФП)	1	1	1	1	1	—	—	—	—	—
Резорцин	—	—	—	—	—	1	1	1	1	1
Эпихлоргидрин (ЭХГ)	2	2,5	3,0	3,5	4	2	2,5	3,0	3,5	4,0
Едкий натр	2	2,5	3,0	3,5	4	2	2,5	3,0	3,5	4,0

Примечание. 1. Для синтеза применяют 0,25 *моль* ДФП и 0,5 *моль* резорцина. Количество остальных реагентов рассчитывают, исходя из заданной рецептуры. Щелочь применяют в виде 25%-ного раствора.

2. При получении эпоксидной смолы на основе ДФП при мольном соотношении ЭХГ : ДФП = 2 : 1 и 2,5 : 1 поликонденсацию лучше проводить, добавляя вместе с ДФП и ЭХГ 50 *мл* толуола (перед введением едкого натра).

Задание

1. Рассчитать количество исходных реагентов (в *г* и вес. % от ДФП или резорцина) в соответствии с заданной рецептурой (табл. 18).
2. Написать схемы проходящих в процессе синтеза реакций.
3. Определить выход смолы (в *г* и вес. % от ДФП или резорцина).
4. Определить содержание эпоксидных групп в полученной смоле.
5. Определить молекулярный вес, степень поликонденсации и эпоксидный эквивалент *.
6. Провести отверждение смолы с наполнителем и без наполнителя.
7. Определить теплостойкость по Вика и содержание трехмера (в %) экстракцией ацетоном.

Форма записи результатов

Загрузка, г			Выход смолы		Характеристика смолы			
ДФП	ЭХГ	NaOH	*г*	% от ДФП	содержание эпоксидных групп, %	мол. вес	степень поликонденсации, *n*	эпоксидный эквивалент

Реактивы (по заданию)

ДФП (или резорцин)
ЭХГ
NaOH (25% раствор)
Отвердитель
$AgNO_3$, 1% раствор
Фенолфталеин, 1% спиртовый раствор

Приборы

Прибор (рис. 54)
Пробирки
Фарфоровая чашка
Капельная воронка

* За эпоксидный эквивалент принимают массу смолы (в *г*), приходящейся на одну эпоксидную группу.

Получение эпоксидной смолы

Вариант 1. В реакционную колбу загружают ЭХГ и ДФП или резорцин (если необходимо добавляют толуол) и смесь перемешивают до получения однородной суспензии. Смесь подогревают на водяной бане до 60—65° С и из капельной воронки при перемешивании постепенно вводят половину рассчитанного количества раствора щелочи.

Поликонденсацию проводят при этой температуре в течение 1 *ч*, после чего добавляют половину оставшейся щелочи и продолжают реакцию при 65—70° С в течение 1,5 *ч*. Затем добавляют оставшуюся щелочь и поликонденсацию ведут при 75° С еще 1 *ч*.

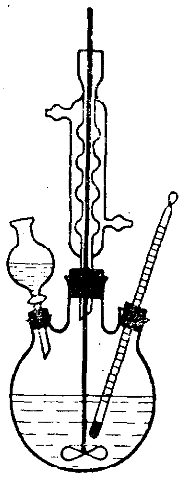


Рис. 54. Прибор для получения эпоксидных смол.

По окончании поликонденсации смолу отделяют от нижнего водносолевого слоя и промывают в колбе горячей водой (70—80° С) при перемешивании в течение 7—10 *мин*. После отстаивания воду сливают и смолу промывают до отсутствия в промывной воде ионов хлора (проба с $AgNO_3$) и нейтральной реакции (по фенолфталеину). Промытую смолу переносят в фарфоровую чашку и сушат в термостате при 150—170° С или в вакуум-шкафу при 70—100° С (остаточное давление 40—60 *мм рт. ст.*) до постоянной массы.

В высушенной смоле определяют содержание эпоксидных групп и рассчитывают молекулярный вес, степень поликонденсации и эпоксидный эквивалент. По содержанию эпоксидных групп рассчитывают необходимое количество отвердителя.

Вариант 2. В реакционную колбу загружают ДФП или резорцин и весь раствор щелочи и смесь перемешивают. После растворения диола содержимое колбы нагревают на водяной бане до 95—100° С и из капельной воронки при перемешивании постепенно в течение 2—3 *ч* вводят ЭХГ. Молекулярный вес получаемой смолы зависит от скорости введения ЭХГ. Чем медленнее вводят ЭХГ, тем выше молекулярный вес смолы. По окончании загрузки ЭХГ поликонденсацию проводят еще 45—60 *мин*. Промывку и сушку смолы ведут как описано в варианте 1. Высушенную смолу анализируют.

Примечание. Если полученная смола имеет высокую вязкость, целесообразно после отделения водно-солевого слоя растворить смолу в толуоле и промывать толуольный раствор смолы. По окончании промывки толуол отгоняют с водяным паром и смолу сушат при указанных выше условиях.

Отверждение эпоксидных смол

Необходимое количество отвердителя рассчитывают, исходя из содержания эпоксидных групп в смоле. На одну эпоксидную группу

требуется одна реактивная группа отвердителя. Количество отвердителя X (в *г*) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{Mga}{n \cdot 43 \cdot 100}$$

где M — молекулярный вес отвердителя;

n — число реактивных групп в отвердителе;

a — содержание эпоксидных групп в смоле, %;

g — навеска смолы, *г*.

Отверждение производят смешением рассчитанных количеств смолы и отвердителя и выдержкой смеси при температуре, оптимальной для исследуемой пары смола — отвердитель.

Отверждение осуществляют в пробирках, предварительно обработанных 10% раствором кремнийорганического каучука в толуоле и высушенных в термостате при 100° С. Обработка устраняет прилипание смолы к стеклу. Эпоксидные смолы можно отверждать как в чистом виде, так и с наполнителем. Количества вводимых наполнителей (в вес. % от смолы) приведены ниже:

Кварцевая мука	100—150
Каолин	60
Мел	60—100
Тальк	60—80
Древесная мука	30—50

При отверждении эпоксидной смолы с наполнителем последний сначала смешивают со смолой до получения однородной массы, а затем к этой смеси добавляют отвердитель. После тщательного перемешивания полученную композицию помещают в предварительно обработанные и высушенные пробирки,в которых проводится отверждение.

Характеристика наиболее распространенных отвердителей эпоксидных смол приведена в табл. 19.

Таблица 19

Характеристика отвердителей эпоксидных смол

Отвердитель	Жизнеспособность при 50° С, *мин*	Режим отверждения	
		Время, *мин*	Температура, °С
Этилендиамин	15 (20° С)	240	20
Гексаметилендиамин	20 (20° С)	360	20
Диэтилентриамин	10	30	115
Бензилдиметиламин	20	60	80
Малеиновый ангидрид	—	120	180—200
Фталевый ангидрид	—	120	180—200

Работа № 43

Получение эпоксидной смолы на основе этиленгликоля и диэтиленгликоля

Для синтеза применяют 1 *моль* этиленгликоля (ЭГ) и 0,6 *моль* диэтиленгликоля (ДЭГ), необходимые количества ЭХГ и щелочи рассчитывают, исходя из рецептуры. Щелочь применяют в твердом виде. Ниже приведены рецептуры для получения эпоксидных смол (в *моль*):

	I	II
Этиленгликоль	1	—
Диэтиленгликоль	—	1
Эпихлоргидрин	5	5
Едкий натр	2	2

Задание и форму записи результатов см. в работе № 42.

Реактивы

ЭГ (или ДЭГ), ЭХГ, NaOH, Отвердитель — По заданию
Фенолфталеин, 1% спиртовый раствор

Приборы

Приборы (см. рис. 49 и 54)
Пробирки
Воронка Бюхнера с колбой Бунзена
Фарфоровая чашка

Проведение опыта

В реакционную колбу загружают ЭХГ и ЭГ или ДЭГ, смесь подогревают при перемешивании до 60—65° С до получения однородной смеси, а затем пятью порциями через 30 *мин* вводят при перемешивании 60% от рассчитанного количества щелочи.

Через 30 *мин* после введения последней порции щелочи отфильтровывают NaCl через фильтр из бязи на воронке Бюхнера, затем обратный холодильник заменяют прямым и отгоняют азеотроп ЭХГ — вода при остаточном давлении 160—100 *мм рт. ст.* и температуре 50° С в начале и 100° С (не более) в конце отгонки. Отгонку прекращают, когда начнет отгоняться прозрачная жидкость.

После этого прямой холодильник снова заменяют обратным и в реакционную колбу добавляют ЭХГ в количестве, равном отогнанному. Смесь перемешивают, а затем при 60—65° С и перемешивании вводят оставшуюся щелочь четырьмя равными порциями через 30 *мин*. Спустя 30 *мин* после введения последней порции щелочи поликонденсацию считают законченной. Для нейтрализации непрореагировавшей щелочи через трубку, вставленную в боковой тубус и погруженную в раствор смолы, при перемешивании подают углекислый газ в течение 10 *мин*. Для определения полноты нейтрализации пробу раствора смолы (1 *мл*) смешивают с равным количеством воды и добавляют фенолфталеин; раствор не должен окрашиваться.

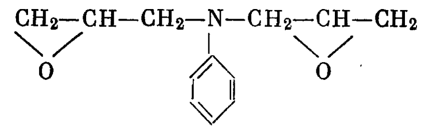
После нейтрализации раствор снова фильтруют для отделения солей (NaCl и Na_2CO_3). Из нейтрализованного раствора при описанном выше режиме отгоняют азеотроп ЭХГ — вода, после чего рас-

твор смолы фильтруют. Затем производят отгонку ЭХГ при 125—135° С и остаточном давлении 160 *мм рт. ст.* Высушенную смолу переносят в фарфоровую чашку.

В полученной смоле определяют содержание эпоксидных групп и рассчитывают молекулярный вес, степень поликонденсации и эпоксидный эквивалент. Отверждение смолы описано в Работе № 42.

Работа № 44

Получение эпоксидной смолы на основе анилина



Задание и форму записи результатов см. в Работе № 42.

Реактивы

- Анилин, 10 *г*
- Эпихлоргидрин, 28 *г*
- NaOH (40% раствор), 9 *г*
- Углекислый газ (из баллона)
- Вода дистиллированная, 100—120 *мл*
- Фенолфталеин, (1% спиртовый раствор)

Приборы

- Колба трехгорлая емкостью 500 *мл*
- Обратный холодильник
- Механическая мешалка
- Капельная воронка емкостью 100—150 *мл*
- Термометр
- Делительная воронка емкостью 250—300 *мл*
- Трубка для ввода углекислого газа

Проведение опыта

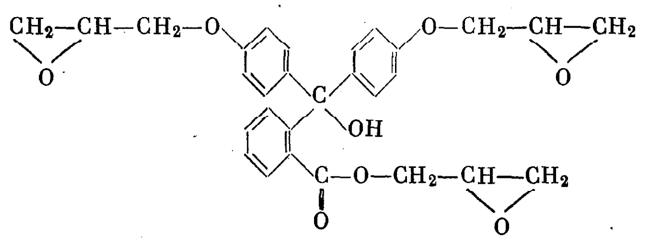
В колбу загружают необходимое количество анилина, добавляют воду, подключают холодильник, мешалку и нагревают смесь до 60—65° С, после чего через капельную воронку в течение 1,5 *ч* вводят небольшими порциями эпихлоргидрин. Реакцию продолжают при данной температуре в течение 4 *ч*, после чего конденсацию анилина с эпихлоргидрином считают законченной. Реакционную смесь охлаждают до 50—55° С и при работающей мешалке равномерно подают в течение 1—1,5 *ч* 40% раствор NaOH. После введения всего количества щелочи смесь перемешивают при данной температуре еще в течение 30 *мин*. По истечении указанного времени смесь охлаждают, выливают в делительную воронку и отделяют верхний слой — раствор смолы — от нижнего — водносолевого.

Верхний слой сливают в реакционную колбу, приливают воду и нагревают смесь до 60—65° С. Одновременно в реакционную колбу подают углекислый газ до полной нейтрализации реакционной среды (проба с фенолфталеином). После окончания нейтрализации выключают мешалку и смесь оставляют для расслаивания.

Через 30—40 *мин* нижний слой сливают, а смолу сушат при 70—90° С и остаточном давлении 100—150 *мм рт. ст.* до прекращения отгонки конденсата. Горячую смолу выливают на металлический противень или в фарфоровую чашку.

Работа № 45

Получение эпоксидной смолы на основе фенолфталеина



Задание и форму записи см. в Работе № 42.

Реактивы	Приборы
Фенолфталеин, 9,54 *г* (0,03 *моль*)	Прибор (см. рис. 54)
Эпихлоргидрин, 13,9 *г* (0,015 *моль*)	
NaOH (10% раствор), 6,2 *г*	
$AgNO_3$, 1% раствор	

Примечание. Количество NaOH указано в расчете на сухое вещество.

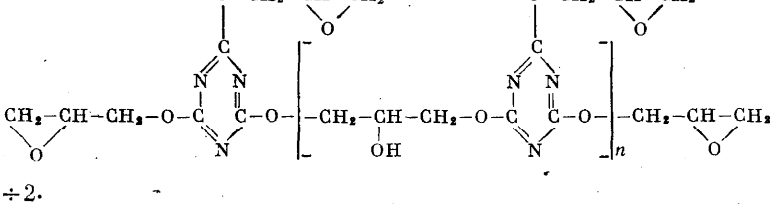
Проведение опыта

В колбу загружают фенолфталеин и эпихлоргидрин, нагревают смесь при перемешивании на водяной бане до 55° С, а затем через капельную воронку в течение 4 *ч* вводят 10% раствор NaOH. После добавления всего количества щелочи реакционную массу нагревают при 55—60° С в течение 3,5—4 *ч*. При этом происходит расслоение смеси и выделение смолы из раствора. Надсмольную воду сливают декантацией, а смолу промывают горячей водой (90—95° С) до исчезновения в промывных водах ионов хлора (проба с 1% раствором $AgNO_3$) и полной нейтрализации реакционной среды.

Горячую смолу выливают в фарфоровую чашку и сушат в термошкафу при 100° С.

Работа № 46

Получение эпоксидной смолы на основе циануровой кислоты



$n = 0 \div 2$.

Задание

1. Определить выход смолы (в вес. %).
2. Определить содержание эпоксидных групп (в вес. %).
3. Провести отверждение смолы (см. стр. 242).

Форму записи результатов см. в Работе № 42.

Реактивы

Циануровая кислота, 10 *г*
Эпихлоргидрин, 53 *г*
$NaOH$, 5,6 *г*
Диметиланилин, 0,08 *г*
Вода дистиллированная, 75 *мл*
Фенолфталеин, 1% спиртовый раствор
$AgNO_3$, 1% раствор

Приборы

Прибор (см. рис. 46)
Делительная воронка емкостью 250 *мл*
Воронка Бюхнера диаметром 30—40 *мм*

Проведение опыта

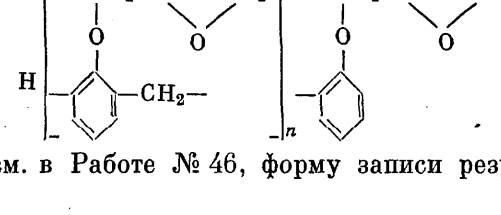
В тщательно высушенную колбу прибора загружают необходимое количество эпихлоргидрина, циануровой кислоты и диметиланилина, собирают прибор и при включенной мешалке нагревают смесь до 110—115° С. Реакцию проводят при данной температуре в течение 3 *ч*, после чего охлаждают реакционную смесь до 35—40° С и при работающей мешалке через боковой тубус добавляют 6 *г* сухого едкого натра (тремя равными порциями) и перемешивают смесь в течение 1 *ч*.

Реакционную массу охлаждают, отделяют фильтрованием осадок $NaCl$ от раствора смолы и для более полной нейтрализации подают в колбу углекислый газ. Окончание процесса нейтрализации определяют по пробе водной вытяжки с фенолфталеином. После окончания нейтрализации в колбу приливают 25 *мл* воды и перемешивают смесь при 25—30° С в течение 3—4 *мин*. Затем переносят содержимое колбы в делительную воронку и отстаивают в течение 1 *ч*. Нижний слой — раствор смолы в эпихлоргидрине — отделяют и промывают дополнительно водой до отсутствия ионов хлора (проба с $AgNO_3$). После этого смолу сушат при остаточном давлении 600 *мм рт. ст.* и температуре 50° С в начале и 90° С в конце сушки до прекращения выделения конденсата.

Горячую смолу выливают в фарфоровую чашку.

Работа № 47

Получение эпоксидированной новолачной смолы



Задание см. в Работе № 46, форму записи результатов — в Работе № 42.

Получение новолачной смолы

Реактивы	Приборы
Фенол, 0,3 *моль*	Прибор (см. рис. 46)
Формальдегид (36—40% водный раствор), 0,18 *моль*	
Щавелевая кислота, 1% от фенола	

Проведение опыта

В колбу прибора вносят рассчитанные количества фенола, формалина и щавелевой кислоты, собирают прибор и при включенной мешалке нагревают смесь до 80° С. Через 40—60 *мин* смесь мутнеет и расслаивается, после чего ее дополнительно нагревают при слабом кипении в течение 30 *мин.* Затем выключают мешалку, отстаивают смесь в течение 20—30 *мин* для лучшего расслоения, сливают верхний слой и из смолы удаляют свободный фенол перегонкой с паром (см. стр. 207).

После окончания перегонки водный слой сливают и смолу сушат при 50° С (остаточное давление 100 *мм рт. ст.*) до прекращения отгонки воды. На последней стадии отгонки, когда конденсации дистиллята не наблюдается, температуру повышают до 90° С и горячую смолу выливают на жестяной противень или в фарфоровую чашку.

Эпоксидирование новолачной смолы

Реактивы	Приборы
Новолачная смола, 8 *г*	Прибор (см. рис. 46)
Эпихлоргидрин, 42 *г*	Трубки для ввода газа
NaOH, 6 *г*	Воронка Бюхнера диаметром 50—70 *мм*
Углекислый газ (из баллона)	
Фенолфталеин, 1% спиртовый раствор	

Проведение опыта

В тщательно высушенную колбу прибора помещают измельченную новолачную смолу и 35 *г* эпихлоргидрина, собирают прибор и при включенной мешалке нагревают смесь до 55—60° С. Через 30 *мин* после достижения указанной температуры при работающей мешалке через боковой тубус загружают 4 *г* сухого едкого натра (тремя равными порциями) и поднимают температуру до 75° С. Реакцию конденсации проводят при данной температуре в течение 2 *ч*, а затем нейтрализуют реакционную смесь путем подачи в колбу углекислого газа (в течение 30 *мин*). Окончание нейтрализации определяют по пробе водной вытяжки смолы с фенолфталеином.

Затем в реакционную смесь добавляют 7 *г* эпихлоргидрина и отделяют раствор смолы в эпихлоргидрине фильтрованием смеси на воронке Бюхнера.

Раствор смолы помещают в чистую колбу, добавляют 2 *г* сухого едкого натра и проводят дегидрохлорирование смолы при перемешивании нагретой смеси (60—65° С) в течение 1 *ч*. Затем смолу отмывают водой до отрицательной реакции на ион хлора и отгоняют избыток эпихлоргидрина при остаточном давлении 600 *мм рт. ст.*, постепенно повышая температуру перегонки от 90 до 120° С.

Получение пенопластов на основе эпоксидных смол

Пенопласты на основе эпоксидных смол получают по следующей рецептуре (в вес. ч.):

Эпоксидная смола	100
Полиэтиленполиамин	11
Порофор (динитрил азодиизомасляной кислоты)	9

Эпоксидную смолу и порофор перемешивают в фарфоровой чашке при 60—70° С в течение 10 *мин* и добавляют к смеси амин. Смесь быстро выливают в выложенную бумагой форму (металлический противень, фарфоровую чашку) и выдерживают в термостате при 55° С в течение 2 *ч*, а затем при 120° С в течение 30 *мин*.

Получение полиамидов

Работа № 48

Получение полигексаметиленадипамида и полигексаметиленсебацинамида

$$H[-NH-R-NH-OC-R'-CO-]_nOH$$

Поликонденсацию дикарбоновых кислот с диаминами проводят в две стадии. Сначала получают соли дикарбоновых кислот с диаминами, например, гексаметилендиамина с адипиновой кислотой (соль АГ) или с себациновой кислотой (соль СГ), а затем осуществляют поликонденсацию этих солей.

Задание

1. Написать реакции образования соли АГ (СГ) и полиамида.
2. Определить выход соли АГ (СГ) (в *г* и в вес. % от мономеров).
3. Определить температуру плавления соли АГ (СГ) и pH 1%-ного водного раствора соли.
4. Провести поликонденсацию соли АГ (СГ) без добавки и с добавкой адипиновой (себациновой) кислоты в количестве 0,05; 0,075 и 0,1 *моль* на 1 *моль* соли АГ (СГ).
5. Определить выход полиамида (в *г* и вес. %) во всех опытах и его растворимость.
6. Определить [η] полученных полиамидов в крезоле.

7. Определить молекулярный вес полиамидов по концевым группам и по [η].

8. Рассчитать степень поликонденсации и молекулярный вес полиамидов.

Форма записи результатов

Получение соли АГ

Загрузка				Выход соли АГ		
Адипиновая кислота		Диамин		*моль*	*г*	вес. % от мономеров
моль	*г*	*моль*	*г*			

Поликонденсация соли АГ

Загрузка адипиновой кислоты		Выход полиамида		Номер продукта
моль (на 1 *моль* соли АГ)	*г*	*г*	вес. %	
0				1
0,05				2
0,075				3
0,10				4

Характеристика полученных продуктов

Номер продукта	$T_{пл}$, °C	[η]	Молекулярный вес		Степерь поликонденсации	
			по [η]	по концевым группам	по [η]	по концевым группам

Реактивы

Адипиновая (или себациновая кислота, 0,3 *моль*)
Гексаметилендиамин, 0,25 *моль*
Этиловый спирт
Инертный газ
Универсальный индикатор

Приборы

Стаканы емкостью 300 и 1000 *мл*
Цилиндр мерный емкостью 500 *мл*
Воронка Бюхнера с колбой Бунзена
Приборы (рис. 55)
Фарфоровые чашки
Баня со сплавом Вуда

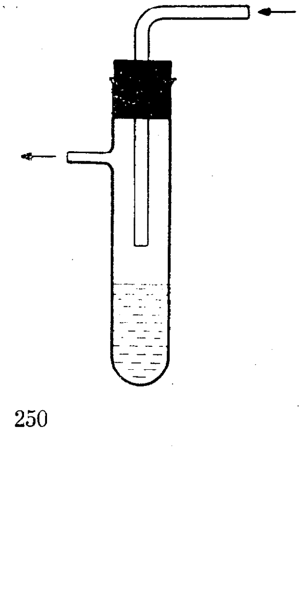


Рис. 55. Прибор для получения полиамидов.

Проведение опыта

Получение соли АГ (СГ). В стакане емкостью 1000 *мл* в 300 *мл* спирта растворяют 0,25 *моль* адипиновой (себациновой) кислоты и постепенно при перемешивании добавляют раствор 0,25 *моль* гексаметилендиамина в 100 *мл* 70%-ного спирта. Реакционная смесь при этом разогревается. Горячий раствор медленно охлаждают и выделившуюся при этом соль отфильтровывают на

воронке Бюхнера, промывают спиртом и сушат в термостате при 60—70° С до постоянной массы.

Поликонденсация соли АГ (СГ). В четыре пробирки для поликонденсации (см. рис. 55) помещают по 10 *г* соли АГ (СГ). В три из них добавляют необходимое количество адипиновой (себациновой) кислоты [0,05; 0,075 и 0,1 *моль* на 1 *моль* соли АГ (СГ)] и перемешивают содержимое пробирок. Все пробирки помещают в баню и, после удаления воздуха инертным газом, нагревают в токе этого газа при 260—270° С в течение 4 *ч*. Полученные полиамиды выливают в фарфоровые чашки и исследуют.

Примечание. Конец трубки для ввода газа должен находиться выше уровня расплава на 10—15 *мм*. Выводную трубку для наблюдения за скоростью подачи газа соединяют с промывной склянкой, в которой находится вода. Скорость подачи газа 3—4 пузырька в 1 *сек*.

Работа № 49

Получение полифениленадипамида и полифениленсебацинамида

Задание

1. Написать реакцию поликонденсации.
2. Определить выход полимера (в *г* и вес. % от мономеров).
3. Определить содержание концевых групп и [η] в пробах и конечном продукте.
4. По содержанию концевых групп и [η] рассчитать молекулярные веса и степень поликонденсации.
5. Построить графики зависимости [η], молекулярного веса и степени поликонденсации от продолжительности реакции.

Форма записи результатов

Загрузка				Выход полиамида		Продолжительность поликонденсации, *ч*	Характеристика полиамида						
Кислота		Диамин						Содержание концевых групп		Молекулярный вес		Степень поликонденсации	
моль	*г*	*моль*	*г*	*г*	вес, %		[η]	кислотное число	аминное число	по [η]	по концевым группам	по [η]	по концевым группам

Реактивы

м-Фенилендиамин, 0,5 *моль*
Адипиновая (или себациновая) кислота, 0,5 *моль*
Инертный газ
Трикрезол
Этиловый спирт

Приборы

Прибор для синтеза (см. рис. 51)
Колбы конические емкостью 100 *мл*
Трубка для отбора проб
Стаканы емкостью 250 *мл*
Фильтры Шотта
Чашка фарфоровая
Баня со сплавом Вуда

Проведение опыта

В реакционную колбу загружают предварительно смешанные кислоту и диамин и в течение 10—15 *мин* подают инертный газ, после чего содержимое колбы нагревают в токе инертного газа при 250° С в течение 4 *ч* (см. Примечание к работе № 48). Через 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3 и 4 *ч* после расплавления смеси из колбы при помощи стеклянной трубки (не прекращая подачи газа) отбирают пробы по 5—6 *г*. Пробы растворяют в трикрезоле и для отделения мономеров переосаждают в спирт, отфильтровывают на стеклянном фильтре, промывают спиртом и сушат при 60—70° С. Высушенные полимеры анализируют. Вязкость полимеров определяют в крезоле.

Работа № 50

Получение полигексаметиленадипамида на границе раздела двух фаз при непрерывном удалении полимера

Задание

1. Написать реакцию поликонденсации.
2. Определить выход полиамида (в *г* и в вес. % от мономеров) и его растворимость.
3. Определить содержание концевых групп в полиамиде и [η].
4. Рассчитать молекулярный вес полиамида и степень поликонденсации по содержанию концевых групп и по [η].

Форма записи результатов

Загрузка						Выход полиамида		[η]	Молекулярный вес		Степень поликонденсации	
Хлорангидрид		Диамин		NaOH		*г*	% (от теоретического)		по [η]	по концевым группам	по [η]	по концевым группам
моль	*г*	*моль*	*г*	*моль*	*г*							

Реактивы

Дихлорангидрид адипиновой кислоты, 0,03 *моль*
Гексаметилендиамин, 0,03 *моль*
NaOH, 0,06 *моль*
Фенолфталеин, 1% спиртовый раствор
$AgNO_3$, 1% раствор
Бензол
Ацетон

Приборы

Стакан емкостью 750 *мл*
Колба коническая емкостью 500 *мл*
Цилиндр мерный емкостью 250 *мл*
Пинцет
Палочка стеклянная
Чашка фарфоровая

Проведение опыта

В стакане растворяют навески гексаметилендиамина и едкого натра в 200 *мл* дистиллированной воды и осторожно по стенке приливают раствор дихлорангидрида адипиновой кислоты в 200 *мл*

бензола. Образующуюся на границе раздела фаз пленку полиамида захватывают в центре пинцетом, осторожно вытягивают из стакана и наматывают на стеклянную палочку (рис. 56). Полученный полиамид промывают ацетоном от бензола, хлорангидрида и амина, а затем теплой дистиллированной водой до нейтральной реакции (по фенолфталеину) и отсутствия иона хлора (проба с $AgNO_3$) и снова ацетоном. Промытый полиамид сушат при 70—80° С до постоянной массы и исследуют. Вязкость полимера определяют в крезоле.

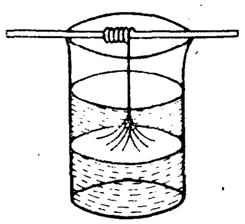


Рис. 56. Получение полиамида на границе раздела фаз.

Работа № 51

Получение полигексаметиленсебацинамида на границе раздела двух фаз при непрерывном удалении полимера

Задание и форму записи результатов см. в Работе № 50.

Реактивы

Дихлорангидрид себациновой кислоты, 0,02 *моль*
Четыреххлористый углерод, 80 *мл*
Гексаметилендиамин, 0,02 *моль*
NaOH, 0,04 *моль*
HCl, 1% раствор
Этиловый спирт
$AgNO_3$, 1% раствор
Ацетон

Приборы

Стакан емкостью 300 *мл*
Колба коническая емкостью 250 *мл*
Цилиндр мерный емкостью 250 *мл*
Пинцет
Стеклянная палочка
Фарфоровая чашка

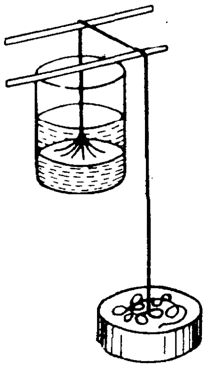


Рис. 57. Получение полиамида на границе раздела фаз.

Проведение опыта

В стакане растворяют 0,02 *моль* хлорангидрида в 80 *мл* четыреххлористого углерода и осторожно по стенке приливают раствор 0,02 *моль* диамина и 0,04 *моль* едкого натра в 120 *мл* дистиллированной воды. Пленку полимера, образовавшуюся на границе раздела фаз, вытягивают пинцетом и помещают в фарфоровую чашку с 1% раствором HCl (рис. 57). Затем полимер промывают ацетоном и дистиллированной водой до отсутствия иона хлора (проба с $AgNO_3$), а затем снова ацетоном. Промытый полимер сушат при 70—80° С в термостате до постоянной массы и анализируют. Вязкость полиамида определяют в крезоле.

Работа № 52

Получение полигексаметиленадипамида и полигексаметиленсебацинамида на границе раздела двух фаз при перемешивании

Задание и форму записи результатов см. в Работе № 50.

Реактивы	Приборы
Дихлорангидрид адипиновой (или себациновой) кислоты, 0,02 *моль*	Прибор для синтеза (см. рис. 46)
Гексаметилендиамин, 0,02 *моль*	Цилиндры мерные емкостью 250 *мл*
NaOH, 0,08 *моль*	Прибор для отгонки бензола (см. рис. 28) без каплеотбойника
Бензол, 150 *мл*	Воронка Бюхнера с колбой Бунзена
Метиловый оранжевый, 1% спиртовый раствор	Чашка Петри
HCl, 1 н. раствор	
Ацетон	
$AgNO_3$, 1% раствор	

Проведение опыта

В реакционной колбе растворяют 0,02 *моль* диамина и 0,08 *моль* едкого натра в 150 *мл* дистиллированной воды. В капельную воронку загружают раствор 0,02 *моль* дихлорангидрида в 150 *мл* бензола и при включенной с максимальной скоростью мешалке быстро сливают раствор в колбу. После перемешивания в течение 15 *мин* избыток NaOH нейтрализуют раствором HCl (по метиловому оранжевому) и реакционную смесь переносят в колбу для перегонки с водяным паром (см. рис. 28), которую ведут до получения прозрачного дистиллята. Горячую суспензию отфильтровывают на воронке Бюхнера, полимер промывают ацетоном и дистиллированной водой до удаления ионов хлора (проба с $AgNO_3$), а затем снова ацетоном. Полимер сушат при 70—80° С до постоянной массы и исследуют. Вязкость полиамида определяют в крезоле.

Работа № 53

Получение смешанного полиамида из солей **АГ** *и* **СГ**

Задание

1. Написать реакции образования соли АГ, соли СГ и полиамида из смеси солей.
2. Определить выход соли АГ и соли СГ (в *г* и в % от теоретического).
3. Определить pH 1%-ного водного раствора соли и провести поликонденсацию смеси солей (0,15 *моль* соли АГ и 0,1 *моль* соли СГ).
4. Определить выход полиамида (в *г* и в % от теоретического).
5. Определить растворимость полиамида.
6. Определить [η] полимера в крезоле.

7. Определить молекулярный вес и степень поликонденсации полимера по концевым группам и по [η].

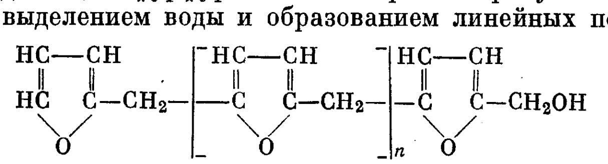
Форму записи результатов, реактивы и приборы, а также методику получения солей АГ и СГ и поликонденсации см. в Работе № 48.

Получение фурановых смол

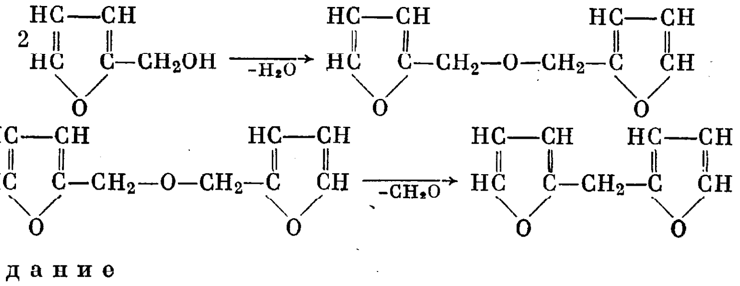
Работа № 54

Получение смолы на основе фурфурилового спирта (смола ФЛ-2)

Поликонденсация фурфурилового спирта в присутствии кислот проходит с выделением воды и образованием линейных полимеров:



В качестве побочных продуктов образуются дифурфуриловый эфир и дифурфурилметан:



Задание

1. Написать реакции поликонденсации и отверждения.
2. Определить выход полимера (в *г* и в % от теоретического).
3. Определить относительную вязкость 1%-ного раствора смолы в бензоле.
4. Определить растворимость смолы.
5. Провести отверждение смолы без отвердителя (при 120° С) и с отвердителем (по заданию).
6. Определить содержание золь- и гель-фракций в продуктах отверждения экстракцией ацетоном.

Синтез смолы

Реактивы

Фурфуриловый спирт (перегнанный), 0,5 *моль*
Вода дистиллированная, 5 *мл*
Малеиновый ангидрид, 0,15 *г*
NaOH, 0,15 *г*
Отвердитель (по заданию)
Универсальный индикатор

Приборы

Прибор для синтеза (см. рис. 46)
Прибор для сушки (см. рис. 49)
Капельная воронка
Термометры
Пробирки
Фарфоровая чашка

Проведение опыта

В реакционную колбу загружают фурфуриловый спирт и воду и при перемешивании постепенно добавляют растворенный в 8 *мл* горячей воды малеиновый ангидрид до pH смеси 1,5—3,5 (по универсальному индикатору). Содержимое колбы нагревают на водяной бане до начала кипения реакционной смеси (72—80° С), выключают обогрев и отмечают время начала конденсации. Если температура реакционной массы повысилась за счет экзотермического эффекта выше 102° С, смесь охлаждают до 100° С и поликонденсацию проводят при этой температуре в течение 2,5—3 *ч* (в зависимости от вязкости смеси).

По окончании поликонденсации реакционную смесь охлаждают до 60° С и нейтрализуют едким натром, растворенным в 8 *мл* воды. После перемешивания смеси в течение 15 *мин* обратный холодильник заменяют прямым (см. рис. 49) и отгоняют воду при остаточном давлении 80—100 *мм рт. ст.* и 60—70° С, повышая температуру бани в конце отгонки до 95—100° С. Горячую высушенную смолу выливают в фарфоровую чашку, а затем отверждают, оставляя часть смолы для анализа.

Отверждение смолы

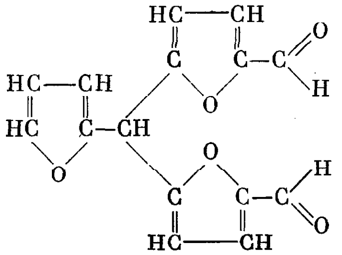
В качестве отвердителей смолы ФЛ-2 можно применять следующие вещества:

	Количество, % от смолы	Температура отверждения, °С
Бензолсульфокислота	3	20
п-Толуолсульфокислота	3	20
Солянокислый анилин	5	20
Контакт Петрова	5	20
Малеиновый ангидрид	3	120
Щавелевая кислота	1,5	140

Смолу тщательно перемешивают с отвердителем (если необходимо, смолу слегка подогревают), помещают в пробирку и выдерживают при заданной температуре до отверждения.

Работа № 55

Получение смолы на основе фурфурола (смола ФГ-2)



Задание

1. Написать реакции поликонденсации и отверждения.
2. Определить выход полимера (в *г* и в % от теоретического).
3. Определить относительную вязкость 1%-ного раствора смолы в бензоле.
4. Определить растворимость смолы.
5. Провести отверждение смолы без отвердителя при 180° C и с 5% малеинового ангидрида при 120° C.
6. Определить содержание золь- и гель-фракций в продуктах отверждения экстракцией ацетоном.

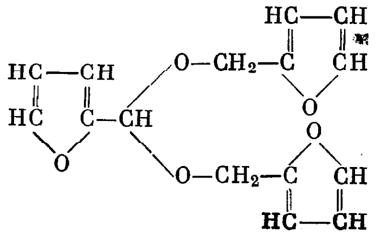
Реактивы	Приборы
Фурфурол (перегнанный), 0,75 *моль*	Прибор для синтеза (см. рис. 46)
Гексаметилентетрамин, 0,05 *моль*	Прибор для отгонки летучих (см. рис. 49)
	Фарфоровая чашка
	Термометры
	Пробирки

Проведение опыта

В реакционную колбу загружают фурфурол и при перемешивании вводят гексаметилентетрамин. Смесь нагревают на масляной бане до кипения (152—155° C) и проводят конденсацию, понижая температуру реакционной смеси до 125° C (при температуре бани 160° C). Затем обратный холодильник заменяют прямым и отгоняют не вступивший в реакцию фурфурол и летучие продукты при температуре бани 170° C до получения твердой и хрупкой при комнатной температуре смолы. Горячую смолу выливают в фарфоровую чашку, а затем отверждают (см. Работу № 54), оставляя часть смолы для анализа.

Работа № 56

Получение смолы на основе фурфурола и фурфуролового спирта



Задание

1. Написать реакции поликонденсации и отверждения.

2. Определить выход полимера (в *г* и в % от теоретического).

3. Определить относительную вязкость 1%-ного раствора смолы в бензоле.

4. Определить растворимость смолы.

5. Провести отверждение смолы без отвердителя при ступенчатом повышении температуры от 20 до 120° С и с добавкой 5% *п*-толуолсульфокислоты при 50° С.

6. Определить содержание золь- и гель-фракций в продуктах отверждения экстракцией ацетоном.

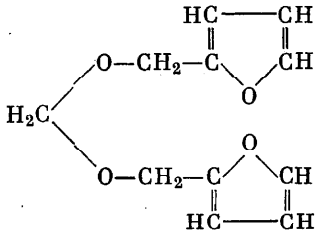
Реактивы	Приборы
Фурфуриловый спирт (перегнанный), 0,5 *моль*	Прибор для синтеза (см. рис. 46)
Фурфурол (перегнанный), 0,25 *моль*	Фарфоровая чашка
Малеиновый ангидрид, 0,4 *г*	Пробирки
NaOH, 0,4 *г*	

Проведение опыта

В реакционную колбу загружают фурфуриловый спирт и фурфурол и при перемешивании вводят малеиновый ангидрид. После растворения ангидрида смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение 40—60 *мин*, а затем нейтрализуют щелочью. Горячую смолу выливают в фарфоровую чашку, а затем отверждают (см. Работу № 54), оставляя часть смолы для анализа.

Работа № 57

Получение смолы на основе формальдегида и фурфуролового спирта



Задание см. в Работе № 56.

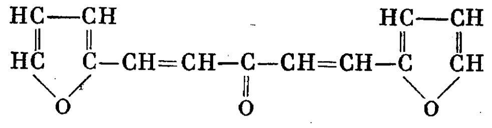
Реактивы	Приборы
Фурфуриловый спирт (перегнанный), 0,5 *моль*	Прибор для синтеза (см. рис. 46)
Формальдегид (в виде формалина), 0,3 *моль*	Прибор для сушки (см. рис. 49)
Борная кислота, 4,9 *г*	Фарфоровая чашка
	Пробирки

Проведение опыта

В реакционную колбу загружают фурфуриловый спирт и формалин, а затем при перемешивании вводят предварительно растворенную в воде борную кислоту. Смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение 7—8 *ч*, заменяют обратный холодильник прямым (см. рис. 49) и отгоняют воду при 70° С и остаточном давлении 100 *мм рт. ст.* Горячую высушенную смолу выливают в фарфоровую чашку, а затем отверждают (см. Работу № 54), оставляя часть смолы для анализа.

Работа № 58

Получение и конденсация дифурфурилиденацетона



Задание

1. Написать реакции образования дифурфурилиденацетона (ДФА) и его отверждения.
2. Определить выход ДФА (в *г* и в % от теоретического).
3. Определить растворимость ДФА.
4. Провести конденсацию ДФА и определить выход полимера (в *г*).
5. Получить прессизделие.

Получение ДФА

Реактивы

Фурфурол (перегнанный), 1 *моль*
Ацетон, 0,5 *моль*
Этиловый спирт 70%-ный, 100 *мл*
NaOH, 10 *г*
Уксусная кислота, 1% раствор

Приборы

Прибор (см. рис. 54)
Воронка Бюхнера с колбой Бунзена
Чашка Петри

Проведение опыта

В реакционную колбу загружают растворенный в этиловом спирте едкий натр и при быстро работающей мешалке по каплям добавляют смесь фурфурола и ацетона при 15—20° С. Образовавшиеся гранулы или порошок отфильтровывают, промывают водой, раствором уксусной кислоты и снова водой. Промытый продукт сушат под вакуумом при комнатной температуре, а затем анализируют.

Конденсация ДФА

Реактивы

ДФА, 0,125 *моль*
Бензол, 150 *мл*
NaOH (33% раствор), 0,1—0,5 *моль*
Дистиллированная вода, 1 *л*

Приборы

Прибор (см. рис. 46)
Батарейный стакан емкостью 2 *л*
Чашка Петри

Проведение опыта

В реакционную колбу загружают при перемешивании бензол, ДФА и раствор едкого натра. Смесь нагревают при перемешивании на водяной бане при температуре кипения раствора до выделения смолы. Смолу осаждают в 1 *л* дистиллированной воды в батарейном стакане при быстро работающей мешалке и после отделения жидкости сушат в вакууме при 40—50° С, а затем анализируют и получают прессизделие.

Получение прессизделия

Реактивы

Полимер ДФА, 30 *г*
Бензолсульфокислота, 1,5 *г*
Ацетон, 30 *г*
Каолин (или кварцевая мука), 45 *г*

Приборы

Фарфоровая чашка
Колба коническая емкостью 150 *мл*
Фарфоровая ступка

Проведение опыта

В фарфоровую чашку помещают наполнитель и приливают при перемешивании раствор полимера и бензолсульфокислоты в ацетоне. Смесь тщательно перемешивают и сушат при 40—50° С. Высушенную массу таблетируют при удельном давлении 800—900 *кгс/см*², а затем, для сокращения времени прессования, таблетки нагревают при 115—120° С в течение 2 *ч*.

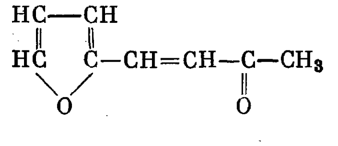
Прессование проводят при 280° С и удельном давлении 50 *кгс/см*², выдержка под давлением 5 *мин* на 1 *мм* толщины изделия.

Пресскомпозицию можно также приготовить тщательным перетиранием и смешением компонентов в ступке.

Работа № 59

Получение и конденсация мономера ФА

Реакция взаимодействия фурфурола с ацетоном при избытке последнего протекает с образованием фурфурилиденацетона:



Смесь фурфурилиденацетона и дифурфурилиденацетона (см. Работу № 58), обычно в соотношении 80 : 20, называют мономером ФА.

Задание

1. Написать реакции образования мономера ФА, его конденсации и отверждения.
2. Определить выход мономера ФА (в *г* и в % от теоретического).
3. Провести конденсацию мономера ФА и определить выход полученного продукта (в *г*).
4. Определить растворимость мономера ФА и продукта конденсации.
5. Получить из продукта конденсации прессизделие.

Получение мономера ФА

Реактивы	Приборы
Фурфурол (свежеперегнанный), 1,0 *моль*	Прибор для синтеза (см. рис. 54)
Ацетон, 1,0 *моль*	Прибор для сушки (см. рис. 49)
NaOH, 20% раствор, 0,10 *моль*	Фарфоровая чашка
Этиловый спирт, 4 *мл*	Пробирки
H_2SO_4 (30% раствор)	
Универсальный индикатор	

Проведение опыта

В реакционную колбу при перемешивании последовательно загружают фурфурол, ацетон и спирт. Затем из капельной воронки при перемешивании по каплям (*осторожно*!) приливают 20% раствор NaOH. Температуру реакционной смеси в это время поддерживают при помощи водяной бани в пределах 30—55° С (выше 55° С возможен выброс реакционной смеси). После введения щелочи смесь нагревают на водяной бане при 82—86° С в течение 6 *ч*, затем охлаждают до 25—30° С, нейтрализуют при перемешивании серной кислотой до pH = 4 ÷ 6 и дают отстояться в течение 1 *ч*. Отделившуюся воду сливают, обратный холодильник заменяют прямым (см. рис. 49) и смолу сушат при нормальном давлении до тех пор, пока температура отгоняющихся паров не повысится до 102—103° С (температура масляной бани около 120° С). Полученный мономер ФА выливают в фарфоровую чашку и подвергают конденсации, оставляя часть для анализа.

Конденсация мономера ФА и прессование

Реактивы	Приборы
Мономер ФА, 100 *г*	Прибор для конденсации (см. рис. 46)
Гексаметилентетрамин, 8 *г*	Прибор для сушки (см. рис. 49)
	Фарфоровая чашка
	Пробирки
	Фарфоровая ступка

Проведение опыта

В реакционную колбу загружают мономер ФА с гексаметилентетрамином, смесь нагревают при перемешивании до 130—135° С и выдерживают при этой температуре 3 *ч*. Затем обратный холодильник заменяют прямым и реакционную смесь нагревают при 135—170° С до получения в охлажденном состоянии твердой, плавкой и растворимой смолы. Горячую смолу выливают в фарфоровую чашку, анализируют и получают прессизделие (см. Работу № 58).

Получение полиуретанов

Работа № 60

Получение полиуретана на основе 1,6-гександиизоцианата и диэтиленгликоля

$$[-R-NH-CO-O-R'-O-CO-NH-]_n$$

Задание

1. Написать реакцию образования полиуретана.
2. Определить выход полимера (в вес. %) и его растворимость.
3. Определить температуру стеклования на весах Каргина.

Форма записи результатов

Загрузка				Температура реакции, °С	Продолжительность, *ч*	Выход полимера		T_c, °С
1,6-Гександиизоцианат		Диэтиленгликоль						
г	*моль*	*г*	*моль*			*г*	вес. %	

Реактивы

1,6-Гександиизоцианат (свежеперегнанный), 19 *г*
Диэтиленгликоль, 10 *г*
Хлорбензол, 250 *г*

Приборы

Колба круглодонная трехгорлая емкостью 500 *мл*
Обратный холодильник
Механическая мешалка с жидкостным затвором
Термометр
Установка для перегонки с водяным паром (см. рис. 28)
Фарфоровая чашка
Колбонагреватель

Проведение опыта

В колбу при работающей мешалке загружают последовательно хлорбензол, 1,6-гександиизоцианат и диэтиленгликоль. Колбу соединяют с обратным холодильником, нагревают до кипения и кипятят ее содержимое в течение 6 *ч*. Затем реакционную смесь охла-

ждают, переносят в колбу для перегонки с водяным паром и отгоняют хлорбензол. Остаток из колбы выливают в фарфоровую чашку, отделяют конденсат декантацией, а полимер сушат в термошкафу при 80° С до постоянной массы.

Работа № 61

Получение полиуретана на основе 2,4-толуилендиизоцианата и триэтиленгликоля

Задание, форму записи результатов, приборы и методику проведения опыта см. в Работе № 60.

Реактивы

2,4-Толуилендиизоцианат (свежеперегнанный), 15 *г*
Триэтиленгликоль, 15 *г*
Хлорбензол, 240 *г*

Работа № 62

Получение жестких полиэфируретановых пенопластов

Процесс изготовления жестких полиэфируретановых пенопластов состоит из двух стадий: получение полиэфира и приготовление пенопласта.

Получение полиглицеринадипинфталата

Реактивы	Приборы
Глицерин, 35 *г* (3,8 *моль*)	Колба круглодонная трехгорлая емкостью 500 *мл*
Адипиновая кислота, 36,5 *г* (0,25 *моль*)	Механическая мешалка с герметическим затвором
Фталевый ангидрид, 74 *г* (0,5 *моль*)	Термометр
	Ловушка с обратным холодильником для улавливания и отделения воды
	Масляная баня
	Фарфоровый стакан

Проведение опыта

В колбу загружают глицерин, адипиновую кислоту и фталевый ангидрид и нагревают смесь на масляной бане до расплавления. Затем включают мешалку, присоединяют к колбе обратный холодильник и доводят температуру реакционной смеси до 160° С. Реакцию ведут, периодически (через 1 *ч*) отбирая пробы до достижения кислотного числа полиэфира 140—160. По окончании реакции горячий продукт выливают в фарфоровый стакан.

Получение пенопласта

Реактивы	Приборы
Полиглицеринадипинфталат, 75 *г*	Фарфоровый стакан емкостью 200 *мл*
2,4-Толуилендиизоцианат	Шпатель
	Разъемная форма из картона или алюминиевой фольги

Примечание. Количество толуилендиизоцианата A (в *г*), необходимое для получения пенопласта, рассчитывают по следующей формуле:

$$A=\frac{1{,}554 КЧa}{1000}$$

где КЧ — кислотное число применяемого полиэфира;
a — количество взятого полиэфира, *г*;
1,554 — коэффициент пересчета.

Диизоцианат берут в удвоенном количестве от рассчитанного.

Проведение опыта

Полиэфир и диизоцианат взвешивают в фарфоровом стакане и перемешивают шпателем до появления желто-белого окрашивания массы и начала выделения пузырьков углекислого газа. После этого массу переносят в разъемную форму и выдерживают в ней не менее суток для полного вспенивания и затвердевания. Для ускорения процесса затвердевания форму с массой можно нагреть в термошкафу при 70—90° С в течение 2 *ч*.

Работа № 63

Получение эластичных полиэфируретановых пенопластов

Процесс изготовления мягких полиэфируретановых пенопластов состоит из двух стадий: получение полиэфира и приготовление пенопласта.

Получение полидиэтиленгликольадипинсебацината

Реактивы	Приборы
Диэтиленгликоль, 53 *г* (0,5 *моль*)	см. в Работе № 62
Адипиновая кислота, 73 *г* (0,5 *моль*)	
Себациновая кислота, 50,5 *г* (0,25 *моль*)	

Проведение опыта

В колбу загружают диэтиленгликоль, адипиновую и себациновую кислоты и нагревают колбу на масляной бане. После расплавления смеси включают мешалку, присоединяют к колбе холодильник, доводят температуру смеси до 180° С и ведут процесс, периодически (через 1 *ч*) отбирая пробы, до достижения кислотного числа полиэфира 140—160. Горячий продукт выливают в фарфоровый стакан.

Получение пенопласта

Реактивы	Приборы см. в Работе № 62
Полидиэтиленгликольадипинсебацинат, 30 *г*	
2,4-Толуилендиизоцианат, 20 *г*	
Дистиллированная вода, 2 *мл*	

Проведение опыта

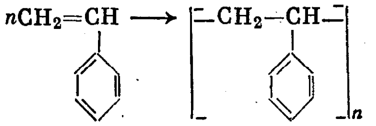
Полиэфир взвешивают в фарфоровом стакане и приливают необходимое количество воды. Смесь тщательно перемешивают шпателем и добавляют толуилендиизоцианат. Размешивание продолжают до начала выделения пузырьков газа. После этого массу переносят в разъемную форму и выдерживают до полного вспенивания в течение суток.

Получение полимеров методом радикальной полимеризации

Полимеризация в массе

Работа № 64

Полимеризация стирола



Задание

1. Провести полимеризацию стирола в условиях одного из следующих вариантов:

1) температура 60, 70, 80 и 100° С, количество инициатора ПБ или ДАК 0,5 вес. % (от мономера); продолжительность 4 *ч*;

2) температура 80° С; количество инициатора ПБ или ДАК 0,1; 0,3; 0,5 и 0,7 вес. % (от мономера); продолжительность 3 или 4 *ч*;

3) температура 80° С; количество инициатора ПБ и ДАК 0,3 и 0,5 вес. % (от мономера); продолжительность 3 или 4 *ч*;

4) температура 80° С; количество инициатора ПБ или ДАК 0,5 вес. % (от мономера); продолжительность 1, 2, 3 и 4 *ч*.

2. В каждой ампуле определить:

1) выход полимера (в *г* и %);

2) скорость полимеризации [в %/*ч* или %/*мин* и в *моль*/(*л·сек*)];

3) молекулярный вес полимера вискозиметрическим методом.

3. Полученные результаты свести в таблицу и построить графики зависимости скорости полимеризации и молекулярного веса от исследуемого фактора.

4. Сделать выводы о влиянии исследуемого фактора на процесс полимеризации мономера.

Пример расчета. Проведена полимеризация стирола (мол. вес 104,14; ρ_4^{20} = 0,903) в массе при 70° С в течение 4 *ч* с инициатором ДАК (мол. вес 164).

В ампулу загружено стирола 4 *г* или $\frac{903}{104,14}$ = 8,68 *моль/л* и ДАК 0,02 *г* или $\frac{0,02}{4} \cdot 100 = 0,5$ вес.% (от стирола или $\frac{903 \cdot 0,005}{164} = 0,02753$ *моль/л*).

Выход полимера составил 1,6 *г* или $\frac{1,6}{4} \cdot 100 = 40\%$.

Скорость полимеризации равна:

$$\frac{40}{4} = 10\%/ч \text{ или } \frac{40}{4 \cdot 60} = 0{,}167\%/мин$$

или

$$\frac{8{,}68 \cdot 0{,}4}{4 \cdot 3600} = 24 \cdot 10^{-5} \text{ моль}/(л \cdot сек)$$

Реактивы

Стирол, 9—10 *г*

Перекись бензоила или ДАК — по заданию

Бензол, толуол или дихлорэтан, 80—100 *мл*

Этиловый спирт (гидролизный) или петролейный эфир, 400—600 *мл*

Приборы

Ампулы

Микробюретка емкостью 5 *мл*

Колбы конические емкостью 50 *мл*

Капельная воронка

Стаканы емкостью 250 *мл*

Воронка

Чашки Петри

Форма записи результатов

Номер опыта	Загрузка						Температура, °С	Время, *ч*	Выход полимера		Скорость полимеризации		Характеристика полимера	
	Мономер			Инициатор										
	г	*моль*	*моль/л*	*г*	%	*моль/л*			*г*	%	%/*ч* или %/*мин*	*моль*/(*л·сек*)	[η]	Мол. вес

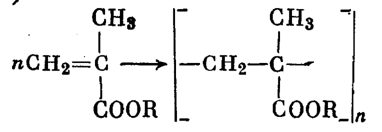
Проведение опыта

В четыре ампулы загружают указанное в задании количество инициатора и по 2 *г* стирола. Запаянные ампулы после растворения инициатора помещают в термостат с заданной температурой и выдерживают необходимое время. По окончании полимеризации охлажденные ампулы вскрывают, полимер растворяют в ароматическом или хлорированном углеводороде и осаждают в спирт или петролейный эфир, проверяя полноту осаждения.

Полимер промывают осадителем, отфильтровывают и сушат в предварительно взвешенных чашках Петри сначала на воздухе, а затем в термостате при 60—70° С или в вакуум-шкафу при 30—40° С до постоянной массы.

Работа № 65

Полимеризация эфиров метакриловой кислоты (метакрилатов)



Задание

1. Провести полимеризацию метакрилата в условиях одного из следующих вариантов:

1) температура 60, 70, 80 и 90° С; количество инициатора ПБ или ДАК 0,5 вес. % (от мономера); продолжительность 3 *ч*;

2) температура 70° С; количество инициатора ПБ или ДАК 0,1; 0,3; 0,5 и 0,7 вес. % (от мономера); продолжительность 4 *ч*;

3) температура 80° С; количество инициатора ПБ и ДАК 0,3 и 0,5 вес. % (от мономера); продолжительность 3 *ч*;

4) температура 80° С; количество инициатора ПБ или ДАК 0,5 вес. % (от мономера); продолжительность 1, 2, 3 и 4 *ч*.

Задание п. 2—4, а также форму записи результатов см. в Работе № 64.

Реактивы

Метакрилат, 9—10 *г*
Перекись бензоила или ДАК — по заданию
Бензол, толуол или дихлорэтан, 80—100 *мл*
Этиловый спирт (гидролизный) или петролейный эфир, 400—600 *мл*

Приборы

Ампулы
Колбы конические емкостью 50 *мл*
Капельная воронка
Стаканы емкостью 250 *мл*
Микробюретка емкостью 5 *мл*
Воронка
Чашки Петри

Проведение опыта

В четыре ампулы загружают указанное в задании количество инициатора и по 2 *г* метакрилата. Запаянные ампулы помещают в термостат с заданной температурой и выдерживают необходимое время. По окончании полимеризации охлажденные ампулы вскрывают, полимер растворяют в ароматическом или хлорированном углеводороде и осаждают в спирт или петролейный эфир, проверяя полноту осаждения.

Полимер промывают осадителем, отфильтровывают и сушат в предварительно взвешенных чашках Петри сначала на воздухе, а затем в термостате при 60—70° С или в вакуум-шкафу при 30—40° С до постоянной массы.

Работа № 66

Полимеризация эфиров акриловой кислоты (акрилатов)

$$n\mathrm{CH_2{=}\underset{\displaystyle COOR}{\underset{|}{CH}}} \longrightarrow \left[-\mathrm{CH_2{-}\underset{\displaystyle COOR}{\underset{|}{CH}}}-\right]_n$$

Акрилаты, особенно в присутствии кислорода, полимеризуются с большой скоростью (часто со взрывом). Поэтому перед проведением полимеризации необходимо тщательно удалить из ампул кислород и завернуть их в металлическую сетку.

Задание

1. Провести полимеризацию акрилата в условиях одного из следующих вариантов:

1) температура 50, 60, 70 и 80° С; количество инициатора ПБ или ДАК 0,05 вес. % (от мономера); продолжительность 3 *ч*;

2) температура 60° С; количество инициатора 0,03; 0,05; 0,07 и 0,09 вес. % (от мономера) ПБ или 0,02; 0,04; 0,06 и 0,08 вес. % (от мономера) ДАК; продолжительность 2 *ч*;

3) температура 60° С; количество инициатора ПБ и ДАК 0,04 и 0,06 вес. % (от мономера); продолжительность 2 *ч*;

4) температура 60° С; количество инициатора ПБ или ДАК 0,05 вес. % (от мономера); продолжительность 1, 2, 3 и 4 *ч*.

Задание п. 2—4, а также форму записи результатов см. в Работе № 64.

Реактивы

Акрилат, 9—10 *мл*
Перекись бензоила или ДАК — по заданию
Бензол, толуол или дихлорэтан, 80—100 *мл*
Этиловый спирт (гидролизный) или петролейный эфир, 400—600 *мл*

Приборы

Ампулы
Микробюретка емкостью 5 *мл*
Колбы конические емкостью 50 *мл*
Капельная воронка
Воронка
Стаканы емкостью 250 *мл*
Чашки Петри

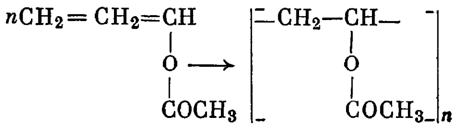
Проведение опыта

В четыре ампулы загружают указанное в задании количество инициатора и по 2 *мл* акрилата (в том случае, когда количество инициатора постоянно во всех ампулах, готовят раствор инициатора в мономере и загружают раствор). Отвакуумированные и запаянные ампулы, обернутые в металлическую сетку, помещают в термостат с заданной температурой и выдерживают необходимое время. По окончании полимеризации охлажденные ампулы вскрывают, полимер растворяют в ароматическом или хлорированном углеводороде и осаждают в спирт или петролейный эфир, проверяя полноту осаждения.

Полимер промывают осадителем, отфильтровывают и сушат в предварительно взвешенных чашках Петри сначала на воздухе, а затем в термостате при 60—70° С или в вакуум-шкафу при 30—40° С до постоянной массы.

Работа № 67

Полимеризация винилацетата



Задание

1. Провести полимеризацию винилацетата в условиях одного из следующих вариантов:

1) температура 60, 70, 80 и 90° С; количество инициатора ПБ или ДАК 0,5 вес. % (от мономера); продолжительность 2 *ч*;

2) температура 70° С; количество инициатора ПБ или ДАК 0,2; 0,4; 0,6 и 0,8 вес. % (от мономера); *продолжительность* 3 *ч*;

3) температура 70° С; количество инициатора ПБ и ДАК 0,3 и 0,5 вес. % (от мономера); продолжительность 2 *ч*;

4) температура 70° С; количество инициатора ПБ или ДАК 0,5 вес. % (от мономера); продолжительность 1, 2, 3 и 4 *ч*.

Задание п. 2—4, а также форму записи результатов см. в Работе № 64.

Реактивы

Винилацетат, 9—10 *мл*
Перекись бензоила или ДАК — по заданию
Ацетон или этиловый спирт (гидролизный), 80—100 *мл*

Приборы

Ампулы
Микробюретка емкостью 5 *мл*
Капельная воронка
Колбы конические емкостью 50 *мл*
Стаканы емкостью 500 *мл*
Воронка
Чашки Петри

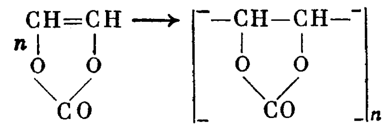
Проведение опыта

В четыре ампулы загружают указанное в задании количество инициатора и по 2 *мл* винилацетата. Запаянные ампулы помещают в термостат с заданной температурой и выдерживают необходимое время. По окончании полимеризации охлажденные ампулы вскрывают, полимер растворяют в ацетоне или спирте и осаждают в горячую или кипящую дистиллированную воду, проверяя полноту осаждения.

Полимер промывают дистиллированной водой, отфильтровывают и сушат в предварительно взвешенных чашках Петри сначала на воздухе, а затем в термостате при 40° С или в вакууме при комнатной температуре до постоянной массы.

Работа № 68

Полимеризация виниленкарбоната



Задание

1. Провести полимеризацию виниленкарбоната в условиях одного из следующих вариантов:

1) температура 90° С; количество инициатора ПБ и ДАК 0,5 вес. % (от мономера); продолжительность 1, 3, 8 и 10 *ч*;

2) температура 90° С; количество инициатора ДАК 0,1; 0,2; 0,3 и 0,5 вес. % (от мономера); продолжительность 8 *ч*;

2. Определить характеристическую вязкость полученных полимеров в диметилформамиде при 20° С и рассчитать молекулярный вес.

3. Результаты опытов свести в таблицу; построить графики зависимости выхода полимера (в вес. %) от продолжительности полимеризации для различных типов инициаторов (ПБ и ДАК), а также скорости полимеризации и молекулярного веса от количества инициатора (ДАК).

Форму записи результатов см. в Работе № 64.

Реактивы

Виниленкарбонат 6—9 *г*
Перекись бензоила или ДАК — по заданию

Приборы

Ампулы
Стаканы емкостью 100—300 *мл*
Воронка Бюхнера диаметром 50—100 *мл*
Колба Бунзена
Чашки Петри

Проведение опыта

В ампулы вносят по 1 *г* виниленкарбоната и необходимое количество инициатора. Запаянные ампулы помещают в термостат, где выдерживают при заданной температуре необходимое время. По окончании полимеризации ампулы извлекают из термостата, осторожно вскрывают и осаждают полимер в холодную воду.

Полимер выделяют в виде тонких пленок, фильтруют, промывают и сушат в вакуум-шкафу при 20° С до постоянной массы.

Полимеризация в растворе

Работа № 69

Полимеризация стирола

Задание

1. Провести полимеризацию стирола при 80° С в течение 4 *ч* в присутствии 3 вес. % (от мономера) ПБ или ДАК, загружая в каждую из четырех ампул по 3 *мл* стирола и растворитель:

1) в первую ампулу — 3 *мл* бензола, во вторую — 3 *мл* дихлорэтана, в третью — 3 *мл* четыреххлористого углерода, в четвертую — 3 *мл* этилацетата;

2) в первую ампулу — 3 *мл* бензола, во вторую — 3 *мл* толуола; в третью — 3 *мл* ксилола, в четвертую — 3 *мл* этилацетата;

3) в первую ампулу — 1 *мл*, во вторую — 2 *мл*; в третью — 3 *мл* и в четвертую — 4 *мл* толуола (или дихлорэтана).

2. В каждой ампуле определить:

1) выход полимера (в *г* и %)

2) скорость полимеризации [в %/*ч* или %/*мин* и в *моль*/(*л·сек*)];

3) молекулярный вес полимера вискозиметрическим методом.

3. Полученные результаты свести в таблицу. При проведении полимеризации с различным количеством растворителя построить графики зависимости скорости полимеризации и молекулярного веса от количества растворителя.

4. Сделать выводы о влиянии исследуемого фактора на процесс полимеризации мономера.

Пример расчета. Проведена полимеризация стирола (мол. вес. 104,14; $\rho_4^{20} = 0{,}903$) в дихлорэтане с инициатором ДАК (мол. вес. 164). Суммарный объем загрузки 4 *мл*.

В ампулу загружено стирола 3 *мл* или $3 \cdot 0{,}903 = 2{,}71$ *г* или $\frac{2{,}71}{104{,}14} = 0{,}026$ *моль* и ДАК 0,06 *г* или $\frac{0{,}06}{2{,}71} \cdot 100 = 2{,}21$ вес.% (от стирола), а также 1 *мл* дихлорэтана.

Концентрация мономера в растворе равна:

$$\frac{2{,}71 \cdot 1000}{4} = 677{,}5 \text{ г/л или } \frac{677{,}5}{104{,}14} = 6{,}51 \text{ моль/л}$$

Концентрация инициатора в растворе равна:

$$\frac{0{,}06 \cdot 1000}{4} = 15 \text{ г/л или } \frac{15}{164} = 0{,}0915 \text{ моль/л}$$

Выход полимера составил 1,625 *г* или $\frac{1{,}625}{2{,}71} \cdot 100 = 60\%$

Скорость полимеризации равна:

$$\frac{60}{4} = 15\%/\text{ч или } \frac{60}{4 \cdot 60} = 0{,}26\%/\text{мин или}$$

$$\frac{6{,}51 \cdot 0{,}6}{4 \cdot 3600} = 27{,}1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/(л. сек)}$$

Форма записи результатов

Номер опыта	Загрузка							Концентрация в растворе			
	Мономер			Инициатор		Растворитель		Мономер		Инициатор	
	мл	*г*	*моль*	*г*	%	*мл*	*г*	*г/л*	*моль/л*	*г/л*	*моль/л*

Номер опыта	Температура, °С	Время, *ч*	Выход полимера		Скорость полимеризации		Характеристика полимера	
			г	%	%/*ч* или %/*мин*	*моль/(л·сек)*	[η]	Мол. вес

Реактивы	Приборы
Стирол, 13—14 *мл*	Ампулы
Перекись бензоила или ДАК — по заданию	Микробюретки или градуированные пипетки емкостью 5 *мл*
Растворители (в соответствии с заданием)	Колбы конические емкостью 50 *мл*
Этиловый спирт (гидролизный) или петролейный эфир, 400—600 *мл*	Капельная воронка
	Стаканы емкостью 250 *мл*
	Воронка
	Чашки Петри

Проведение опыта

В колбе приготовляют раствор инициатора в 13—14 *мл* стирола, загружают из бюретки или пипетки по 3 *мл* раствора в каждую ампулу, а затем добавляют необходимое количество указанного в задании растворителя. Запаянные ампулы помещают в термостат с заданной температурой и выдерживают необходимое время. По окончании полимеризации охлажденные ампулы вскрывают, если необходимо, добавляют растворитель и осаждают полимер в гидролизный спирт или петролейный эфир, проверяя полноту осаждения.

Полимер промывают осадителем, отфильтровывают и сушат в предварительно взвешенных чашках Петри сначала на воздухе, а затем в термостате при 60—70° С или в вакуум-шкафу при 30—40° С до постоянной массы.

Работа № 70

Полимеризация эфиров метакриловой кислоты (метакрилатов)

Задание

1. Провести полимеризацию метакрилата при 80° С в течение 4 *ч* в присутствии 2 вес. % (от мономера) ПБ или ДАК, загружая в каждую из четырех ампул по 3 *мл* мономера и растворитель:

1) в первую ампулу — 3 *мл* бензола, во вторую — 3 *мл* толуола, в третью — 3 *мл* ксилола, в четвертую — 3 *мл* дихлорэтана;

2) в первую ампулу — 3 *мл* дихлорэтана, во вторую — 3 *мл* бензола, в третью — 3 *мл* этилацетата, в четвертую — 3 *мл* метилэтил- или метилизопропилкетона;

3) в первую ампулу — 1 *мл*, во вторую — 2 *мл*, в третью — 3 *мл* и в четвертую 4 *мл* бензола или дихлорэтана.

Задание п.2—4, а также форму записи результатов см. в Работе № 69.

Реактивы	Приборы
Метакрилат, 13—14 *мл*	Ампулы
Перекись бензоила или ДАК, около 0,3 *г*	Микробюретки или градуированные пипетки емкостью 3—5 *мл*
Растворители (в соответствии с заданием)	Колбы конические емкостью 50 *мл*
Этиловый спирт (гидролизный) или петролейный эфир, 400—600 *мл*	Капельная воронка
	Стаканы емкостью 250 *мл*
	Воронка
	Чашки Петри

Проведение опыта

В колбе приготовляют раствор инициатора в 13—14 *мл* мономера и загружают из микробюретки или пипетки по 3 *мл* раствора в каждую ампулу, а затем добавляют необходимое количество указанного в задании растворителя. Запаянные ампулы помещают в термостат с заданной температурой и выдерживают необходимое время. По окончании полимеризации охлажденные ампулы вскрывают, если необходимо, добавляют растворитель и осаждают полимер в спирт или петролейный эфир, проверяя полноту осаждения.

Полимер промывают осадителем, отфильтровывают и сушат в предварительно взвешенных чашках Петри сначала на воздухе, а затем в термостате при 60—70° С или в вакуум-шкафу при 30—40° С до постоянной массы.

Работа № 71

Полимеризация эфиров акриловой кислоты (акрилатов)

Задание

1. Провести полимеризацию акрилата при 70° С в течение 4 *ч* в присутствии 0,3 или 0,5 вес. % (от мономера) ПБ или ДАК, загружая в каждую из четырех ампул по 3 *мл* мономера и растворитель:

1) в первую ампулу — 3 *мл* бензола, во вторую — 3 *мл* толуола, в третью — 3 *мл* ксилола, в четвертую — 3 *мл* дихлорэтана;

2) в первую ампулу — 3 *мл* бензола, во вторую — 3 *мл* дихлорэтана, в третью — 3 *мл* метилэтил- или метилизопропилкетона, в четвертую — 3 *мл* этилацетата;

3) в первую ампулу — 1 *мл*, во вторую — 2 *мл*, в третью — 3 *мл* и в четвертую — 4 *мл* бензола или дихлорэтана.

Задание п. 2—4, а также форму записи результатов см. в Работе № 69.

Реактивы

Акрилат, 13—14 *мл*
Перекись бензоила или ДАК — по заданию
Растворители (в соответствии с заданием)
Этиловый спирт (гидролизный) или петролейный эфир, 400—600 *мл*

Приборы

Ампулы
Микробюретки или градуированные пипетки емкостью 3—5 *мл*
Колбы конические емкостью 50 *мл*
Капельная воронка
Стаканы емкостью 250 *мл*
Воронка
Чашки Петри

Проведение опыта

В колбе приготовляют раствор инициатора в 13—14 *мл* мономера и загружают из микробюретки или пипетки по 3 *мл* раствора в каждую ампулу, а затем добавляют необходимое количество указанного в задании растворителя. Запаянные ампулы помещают в термостат с заданной температурой и выдерживают необходимое время.

По окончании полимеризации охлажденные ампулы вскрывают, если необходимо, добавляют растворитель и осаждают полимер в спирт или петролейный эфир, проверяя полноту осаждения.

Полимер промывают осадителем, отфильтровывают и сушат в предварительно взвешенных чашках Петри сначала на воздухе, а затем в термостате при 60—70° С или в вакуум-шкафу при 30—40° С до постоянной массы.

Работа № 72

Полимеризация винилацетата

1. Провести полимеризацию винилацетата при 75° С в течение 4 *ч* в присутствии 1 вес. % (от мономера) ПБ или ДАК, загружая в каждую ампулу по 3 *мл* мономера и растворитель:

1) в первую ампулу — 3 *мл* бензола, во вторую — 3 *мл* толуола; в третью — 3 *мл* этилового спирта, в четвертую — 3 *мл* этилацетата;

2) в первую ампулу — 3 *мл* дихлорэтана, во вторую — 3 *мл* четыреххлористого углерода, в третью 3 *мл* этилацетата, в четвертую — 3 *мл* бензола;

3) в первую ампулу — 1 *мл*, во вторую — 2 *мл*, в третью — 3 *мл*; в четвертую — 4 *мл* этилового спирта или дихлорэтана.

Задание п. 2—4, а также форму записи результатов см. в Работе № 69.

Реактивы

Винилацетат, 13—14 *мл*

Перекись бензоила или ДАК, около 0,15 *г*

Растворители (в соответствии с заданием)

Петролейный эфир или дистиллированная вода, 400—600 *мл*

Приборы

Ампулы

Микробюретки или градуированные пипетки емкостью 3—5 *мл*

Колбы конические емкостью 50 *мл*

Капельная воронка

Стаканы емкостью 250 *мл*

Воронка

Чашки Петри

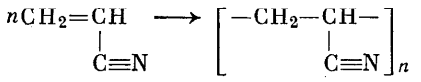
Проведение опыта

В колбе приготовляют раствор инициатора в 13—14 *мл* мономера и загружают из микробюретки по 3 *мл* раствора в каждую ампулу, а затем добавляют необходимое количество указанного в задании растворителя. Запаянные ампулы помещают в термостат с заданной температурой и выдерживают необходимое время. По окончании полимеризации охлажденные ампулы вскрывают, если необходимо, добавляют растворитель и осаждают полимер, проверяя полноту осаждения. Из растворов в ароматических и хлорированных углеводородах осаждение проводят в петролейный эфир, из раствора в этиловом спирте — в горячую дистиллированную воду.

Полимеры отфильтровывают, промывают осадителем и сушат в предварительно взвешенных чашках Петри сначала на воздухе, а затем в термостате при 40° С или в вакуум-шкафу при комнатной температуре до постоянной массы.

Работа № 73

Полимеризация акрилонитрила



Задание

1. Определить выход полимера (в вес. %).
2. Определить растворимость полимера и характеристическую вязкость его в диметилформамиде при 20° С.

Форма записи результатов

Загрузка						Температура, °C	Время, *ч*	Выход полимера, *г*	[η]
Акрилонитрил		$K_2S_2O_8$		$NaHSO_3$					
г	*моль*	*г*	вес. %	*г*	вес. %				

Реактивы

Акрилонитрил, 11 *г*
$K_2S_2O_8$, 0,15 *г*
$NaHSO_3$, 0,075 *г*
Вода дистиллированная, 150 *мл*

Приборы

Трехгорлая колба емкостью 250 *мл*
Обратный холодильник
Трубка для ввода инертного газа
Механическая мешалка
Термометр
Водяная баня

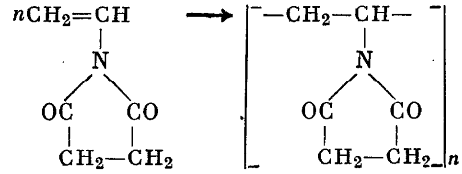
Проведение опыта

В колбу загружают необходимое количество воды и акрилонитрила, соединяют колбу с холодильником, включают мешалку и нагревают раствор до 40° С при непрерывной подаче азота. По истечении 10 *мин* постепенно добавляют из капельной воронки раствор персульфата калия в 10 *мл* воды и через 1 *мин* — раствор бисульфита натрия в 10 *мл* воды. Почти немедленно происходит помутнение раствора и выпадение полимера.

Реакцию продолжают в течение 3 *ч*, после чего полимер отфильтровывают, промывают водой и сушат в вакуум-шкафу при 60° С до постоянной массы.

Работа № 74

Полимеризация N-винилсукцинимида



Задание

1. Провести полимеризацию N-винилсукцинимида при 65° С в течение 3 ч в присутствии 1 вес. % (от мономера) ПБ:

1) концентрация флуорена 4 вес. % (от мономера); весовое соотношение дихлорэтан : мономер = 6 : 1; 8 : 1; 10 : 1; 12 : 1;

2) концентрация флуорена 0,5; 1; 2 и 4 вес. % (от мономера); весовое соотношение дихлорэтан : мономер = 12 : 1.

2. Определить влияние количества дихлорэтана на выход и характеристическую вязкость полимера.

3. Определить влияние концентрации флуорена на характеристическую вязкость полимера.

4. Определить растворимость полимеров.

5. Результаты опытов свести в таблицу и построить графики зависимости выхода полимера и характеристической вязкости от исследуемых факторов.

Форму записи результатов см. в Работе № 69.

Реактивы

N-Винилсукцинимид, 6 г
Дихлорэтан — по заданию
Перекись бензоила, 0,18 г
Флуорен, 0,72 г
Этиловый спирт, 200—300 мл

Приборы

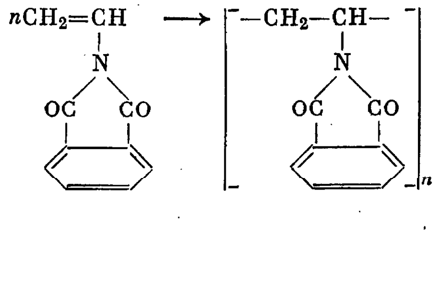
Ампулы емкостью 60—70 мл
Стаканы емкостью 150—300 мл
Колбы плоскодонные емкостью 50—100 мл
Капиллярные воронки
Воронка Бюхнера
Колба Бунзена

Проведение опыта

В сухих чистых колбах приготовляют раствор необходимых количеств мономера, инициатора и флуорена в дихлорэтане и при помощи капиллярных воронок вносят раствор в ампулы. Ампулы запаивают и устанавливают в термостат, где выдерживают при заданной температуре определенное время. Затем ампулы охлаждают на воздухе, вскрывают и выделяют полимер осаждением в этиловый спирт. После тщательной промывки на фильтре Бюхнера полимер сушат при 60° С до постоянной массы.

Работа № 75

Полимеризация N-винилфталимида



Задание

1. Провести полимеризацию N-винилфталимида при 65° С в присутствии 0,5 вес. % (от мономера) ПБ или ДАК:

1) весовое соотношение растворитель (дихлорэтан и бензол) : мономер = 2 : 1; продолжительность 1, 2, 3 и 4 *ч*;

2) весовое соотношение растворитель (дихлорэтан) : мономер = = 0,5 : 1; 1 : 1; 2 : 1; 3 : 1; продолжительность 3 *ч*.

2. Определить влияние природы растворителя (дихлорэтана и бензола) на скорость полимеризации N-винилфталимида.

3. Определить влияние количества растворителя (дихлорэтан) на скорость полимеризации.

4. Результаты опытов свести в таблицу и построить графики зависимости скорости полимеризации (в %/*ч*) от природы и количества растворителя (дихлорэтан).

Реактивы

N-винилфталимид, 6—9 *г*
Перекись бензоила или ДАК, 0,03—0,045 *г*
Дихлорэтан, 300—600 *мл*
Бензол, 300—600 *мл*
Метиленхлорид, 100—200 *мл*

Приборы

Ампулы
Бюретка емкостью 10—20 *мл*
Стаканы емкостью 100—300 *мл*
Колбы конические емкостью 50—100 *мл*
Воронка Бюхнера
Колба Бунзена

Проведение опыта

Предварительно приготовляют раствор необходимого количества мономера и инициатора в соответствующем растворителе и заполняют ампулы из расчета загрузки в каждую ампулу не более 3 *мл* раствора. Запаянные ампулы помещают в термостат и выдерживают при заданной температуре определенное время, охлаждают до комнатной температуры и вскрывают.

При полимеризации в бензоле полимер по мере образования выпадает в осадок в виде белого порошка; полимеризация в дихлорэтане протекает гомогенно.

В первом случае порошок отделяют от жидкой фазы, тщательно промывают бензолом и сушат в вакуум-шкафу при 60° С. Для более полной очистки полимер переосаждают в бензол из раствора в метиленхлориде с последующей сушкой при тех же условиях. Таким же способом выделяют полимер из раствора в дихлорэтане.

Полимеризация в эмульсии

Работа № 76

Полимеризация винилацетата

Задание

1. Провести полимеризацию винилацетата по одной из рецептур, приведенных в табл. 20.

Температура полимеризации в случае рецептур 1—4 составляет 60° С, в случае рецептуры 5 равна 40° С.

2. Определить выход полимера (в *г* и %) в пробах, отбираемых через 15, 30, 45, 60 и 120 *мин* после загрузки инициатора.

3. Определить характеристическую вязкость в толуоле при 20° С и рассчитать молекулярный вес полимеров, полученных за 45, 60 и 120 *мин*.

4. Результаты опытов свести в таблицу и построить графики зависимости выхода и молекулярного веса полимера от продолжительности реакции; рассчитать скорость реакции на начальном участке.

Таблица 20

Рецептуры для получения поливинилацетата в эмульсии (в вес. ч.)

Компоненты	Номер рецептуры				
	1	2	3	4	5
Винилацетат	100	100	100	100	100
Вода дистиллированная	600	600	600	600	300
Персульфат калия	0,8	0,8	0,8	0,8	—
Олеат калия	0,4	—	—	—	0,5
Стеарат калия	—	0,5	—	—	—
Миристат калия	—	—	0,4	—	—
Калиевая соль моногидрофторпеларгоновой кислоты	—	—	—	0,1	—
Перекись бензоила	—	—	—	—	0.25
Пирофосфат натрия	—	—	—	—	3
Железо-аммонийные квасцы	—	—	—	—	0,5

Форма записи результатов

Номер опыта	Загрузка									Температура, °С	Продолжительность полимеризации, *мин*	Выход полимера		Характеристика полимера	
	Мономер			Инициатор			Эмульгатор								
	вес. ч.	*г*	*моль/л*	вес. ч.	*г*	*моль/л*	вес. ч.	*г*	*моль/л*			*г*	%	[η]	Мол. вес

Реактивы

Винилацетат, 20 *мл*
Вода дистиллированная, 60—120 *мл*
Эмульгатор
Персульфат калия, Перекись бензоила, Пирофосфат натрия — в соответствии с рецептурой
Железо-аммонийные квасцы или NaCl (10% водный раствор), 120 *мл*
Толуол, 40 *мл*
$AgNO_3$, 1% раствор

Приборы

Прибор для эмульсионной полимеризации (рис. 58)
Плоскодонные колбы емкостью 100 *мл*
Воронки
Пипетка или шприц емкостью 10 *мл*
Чашки Петри или часовые стекла

П р о в е д е н и е   о п ы т а

В четырехгорлую колбу с обратным холодильником и мешалкой загружают воду, эмульгатор и в течение 20—30 *мин* пропускают азот (аргон). После полного растворения эмульгатора при температуре 60° С под током азота вводят винилацетат и растворенную в нем ПБ. Смесь выдерживают 20—30 *мин* и постепенно добавляют водный раствор инициатора. Отсчет времени реакции начинают после полного добавления инициатора.

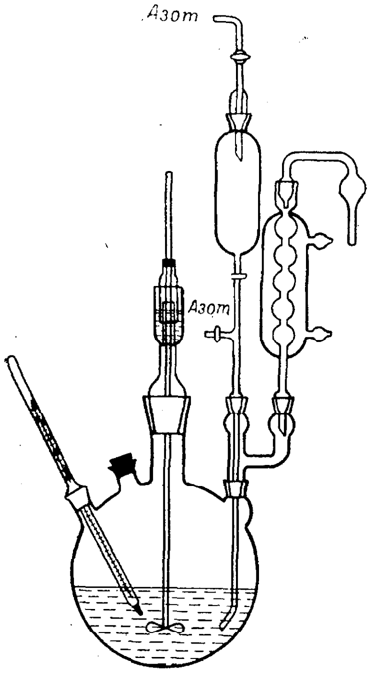


Рис. 58. Прибор для проведения эмульсионной полимеризации.

Через 15, 30, 45, 60 и 120 *мин* отбирают пробы эмульсии по 10 *мл*. Эмульсию разрушают добавлением 5—10 *мл* 10-ного раствора NaCl в каждую пробу. Выпадающий при этом полимер промывают на воронке до отсутствия ионов хлора в промывных водах (проба с $AgNO_3$) и сушат в вакуум-шкафу при 30° С до постоянной массы. Выход полимера за данное время N (в %) определяют по формуле:

$$N = \frac{P_п}{P_м} \cdot 100$$

где $P_п$ — масса полимера в пробе, *г*;
$P_м$ — масса мономера в пробе, рассчитанная по исходной концентрации мономера, *г*.

Р а б о т а № 77

Полимеризация винилацетата в присутствии окислительно-восстановительной системы.

Заданные п. 2—5 и форму записи см. в Работе № 76.

Р е а к т и в ы	П р и б о р ы
Винилацетат, 100 вес. ч.	Прибор (см. рис. 58)
Поливиниловый спирт, 6—7 вес. ч.	Стакан емкостью 500 *мл*
Вода дистиллированная, 100—200 вес. ч.	Воронка Бюхнера
	Колба Бунзена
Перекись водорода (30% раствор), 1,35 вес. ч.	Чашка Петри или часовое стекло
$FeSO_4$, 0,001 вес. ч.	
Уксусная кислота	
NaCl, 15% раствор	
Универсальный индикатор	

П р и м е ч а н и е. При расчете загрузки исходить из 25—30 *г* винилацетата.

Проведение опыта

В реакционной колбе при перемешивании растворяют в дистиллированной воде при 60—70° С поливиниловый спирт, вводя его порциями. К раствору эмульгатора добавляют уксусную кислоту, доводя pH до 2,5—3 (по универсальному индикатору), и колбу в течение 10 *мин* продувают азотом. Затем при 50° С и интенсивном перемешивании вводят из капельной воронки винилацетат и после перемешивания в течение 10 *мин* добавляют перекись водорода и $FeSO_4$ в виде 5%-ного раствора в воде. Полимеризацию проводят в токе азота при 60° С в течение 2 *ч*, после чего температуру постепенно повышают до 70° С и продолжают полимеризацию еще 2 *ч*.

Эмульсию охлаждают до 40—45° С и в колбу для коагуляции вводят при перемешивании 15% раствор NaCl. Перемешивание продолжают 10 *мин*, выключают мешалку и оставляют содержимое колбы для отстаивания. (Если разделения не произошло, непрореагировавший винилацетат отгоняют при постоянном объеме острым паром.) После расслоения полимер отделяют от маточного раствора и промывают в колбе при перемешивании дистиллированной водой от эмульгатора (до отсутствия осадка на часовом стекле после испарения промывной воды). Промытый полимер сушат в предварительно взвешенной чашке Петри сначала на воздухе, а затем в термостате при 40—50° С или в вакуум-шкафу при 20° С.

Работа № 78

Полимеризация стирола

Таблица 21

Рецептуры для получения полистирола в эмульсии (в вес. ч.)

Компоненты	Номер рецептуры			
	1	2	3	4
Стирол	100	100	100	100
Вода дистиллированная	160	180	180	180
Персульфат калия (аммония)	0,7	0,7	0,7	0,7
Олеиновая кислота	1,2	—	—	—
Едкий натр	0,13	—	—	—
Стеарат калия	—	4,5	—	—
Некаль	—	—	4,5	4,5
Додецилмеркаптан	—	—	—	0,08

Задание

1. Провести полимеризацию стирола при 60° С по одной из рецептур, приведенных в табл. 21.

2. Определить выход полимера (в *г* и %) в пробах, отбираемых через 30, 60, 90, 120 и 180 *мин* после загрузки инициатора.

3. Определить характеристическую вязкость конечного продукта и рассчитать его молекулярный вес.

4. Результаты опытов свести в таблицу, построить график зависимости выхода полимера от продолжительности реакции и рассчитать скорость реакции на начальном участке.

Форму записи результатов см. в Работе № 76.

Реактивы	Приборы
Стирол, 25—30 *мл*	Прибор для эмульсионной полимеризации (см. рис. 58)
Персульфат калия, 0,2 *г*	Стакан емкостью 200 *мл*
Эмульгатор	Воронки
Дистиллированная вода	Пипетка или шприц емкостью 10 *мл*
Железо-аммонийные квасцы или NaCl (10—15% раствор), 150 *мл*	Чашки Петри или часовые стекла

Проведение опыта

В реакционной колбе приготовляют раствор эмульгатора в воде при 60° С. Продувают колбу азотом (аргоном), по каплям при хорошем перемешивании добавляют стирол и через 10—15 *мин* вводят инициатор, растворенный в небольшом количестве воды. Через указанные в задании промежутки времени шприцем или градуированной пипеткой отбирают пробы реакционной смеси точно по 10 *мл*. Эмульсию в пробах разрушают добавлением 10—15 *мл* раствора NaCl или квасцов.

Порошок, выпадающий при разрушении эмульсии, промывают на предварительно взвешенном бумажном фильтре. Конец промывки определяют по отсутствию ионов хлора (проба с $AgNO_3$) и по отсутствию осадка на часовом стекле после испарения промывных вод. Полимер сушат на воздухе, а затем в термостате при 50—60° С. Выход определяют по формуле, приведенной в Работе № 76.

Работа № 79

Полимеризация стирола в присутствии окислительно-восстановительных систем

Задание

1. Провести полимеризацию стирола при 20° С по одной из рецептур, приведенных в табл. 22.

2. Определить выход полимера (в *г* и %) в пробах, отбираемых через 1, 2, 4, 6 и 8 *ч* после загрузки инициатора.

3. Определить характеристическую вязкость конечного продукта и рассчитать молекулярный вес.

4. Результаты опытов свести в таблицу и построить график зависимости выхода полимера от продолжительности реакции; рассчитать скорость реакции на начальном участке.

Форму записи результатов см. в Работе № 76.

Таблица 22

Рецептуры для получения полистирола полимеризацией в присутствии окислительно-восстановительных систем (в вес. ч.)

Компоненты[1]	Номер рецептуры			
	1	2	3	4
Стирол	100	100	100	100
Вода дистиллированная	400	200	200	200
Перекись бензоила	1	—	—	—
Железо-аммонийные квасцы	1	—	—	—
Глюкоза	1	—	—	—
Стеарат натрия	10	—	—	—
Пирофосфат натрия	10	—	—	—
Гидроперекись кумола	—	0,3	0,3	0,3
Сульфит натрия	—	0,6	0,5	0,3
Некаль	—	4,5	4,5	4,5

Реактивы

Стирол, 40 *мл*
Вода дистиллированная
Эмульгатор } В соответствии с рецептурой
Инициирующая система } В соответствии с рецептурой
Соляная кислота (ρ = 1,19), 20—30 *мл*
Уксусная кислота ледяная, 15—30 *мл*
Железо-аммонийные квасцы или NaCl (10—15%-ный раствор), 100—150 *мл*
Универсальный индикатор

Приборы

Прибор (см. рис. 58)
Колбы конические, емкостью 100—150 *мл*
Шприц или пипетка градуированная емкостью 10 *мл*
Чашки Петри или часовые стекла

Проведение опыта

В реакционную колбу загружают воду, при перемешивании и температуре 40—50° С растворяют эмульгатор и добавляют водорастворимую часть инициатора в зависимости от рецептуры (глюкоза, пирофосфат натрия, сульфит натрия).

Реакционную колбу тщательно продувают очищенным азотом (аргоном). При интенсивном перемешивании и заданной температуре из капельной воронки постепенно вводят мономер с растворенной в нем перекисью бензоила. Через указанные в задании промежутки времени отбирают пробы эмульсии по 10 *мл*. Пробы переносят в конические колбы и разрушают латекс добавлением кислоты или раствора электролита.

Выделившийся полимер промывают водой, нагретой до 40—50° С на воронке с предварительно взвешенным бумажным фильтром до полного исчезновения ионов хлора (проба с $AgNO_3$) или до нейтральной реакции по универсальному индикатору. Полимер вместе с фильтром сушат на чашке Петри в термошкафу при 50—60° С до постоянной массы. Выход полимера определяют по формуле, приведенной в Работе № 76.

Работа № 80

Полимеризация метилметакрилата в присутствии окислительно-восстановительных систем

Задание

1. Провести полимеризацию метилметакрилата по одной из рецептур, приведенных в табл. 23. Температура полимеризации в случае рецептур 1, 2, 3 и 5 составляет 60° С, в случае рецептуры 4 равна 40° С.

2. Определить выход полимера (в *г* и %) в пробах, отбираемых через 30, 60, 90, 120 и 180 *мин* после загрузки инициатора.

3. Определить характеристическую вязкость конечного продукта и рассчитать его молекулярный вес.

4. Результаты опытов свести в таблицу и построить график зависимости выхода полимера от продолжительности реакции; рассчитать скорость реакции на начальном участке.

Форму записи результатов см. в Работе № 76.

Таблица 23

Рецептуры для получения полиметилметакрилата полимеризацией в присутствии окислительно-восстановительных систем (в вес. ч.)

Компоненты	Номер рецептуры				
	1	2	3	4	5
Метилметакрилат	100	100	100	100	100
Вода дистиллированная	600	600	600	200	200
Персульфат калия	1	1	1	—	2
Олеат калия	0,4	—	—	0,5	2
Некаль	—	—	0,5	—	—
Калиевая соль моногидрофторэнантовой кислоты	—	0,2	—	—	—
Перекись бензоила	—	—	—	0,25	—
Железо-аммонийные квасцы	—	—	—	0,7	—
Пирофосфат калия	—	—	—	3	—

Реактивы

Метилметакрилат, 12—25 *мл*
Дистиллированная вода, 75—150 *мл*
Эмульгатор, Инициирующая система — В соответствии с рецептурой
Уксусная кислота или NaCl (10% раствор), 100 *мл*
Универсальный индикатор

Приборы

Прибор (см. рис. 58)
Колбы конические емкостью 150 *мл*
Воронки
Шприц или градуированная пипетка, емкостью 10 *мл*
Чашки Петри или часовые стекла

Проведение опыта

В реакционную колбу загружают 65 *мл* воды и эмульгатор и перемешивают до полного растворения. После продувки колбы азотом (аргоном) в течение 5—10 *мин* температуру в колбе повышают до 60° С, вводят мономер, а затем инициатор, растворенный в 10 *мл* воды. (Если используется перекись бензоила, то ее вводят вместе с мономером.) Реакцию проводят в токе очищенного азота (аргона) при интенсивном перемешивании. Через указанные в задании промежутки времени отбирают пробы эмульсии точно по 10 *мл*.

Для разрушения эмульсии добавляют по каплям ледяную уксусную кислоту (2—3 *мл*) или 10% раствор NaCl (5—10 *мл*). При использовании уксусной кислоты раствор становится прозрачным, так как полиметилметакрилат растворяется в уксусной кислоте. Из раствора полимер осаждают в воду в виде белых хлопьев, промывают теплой дистиллированной водой на фильтре до нейтральной реакции промывных вод (по универсальному индикатору). Добавление NaCl приводит к осаждению полимера, который затем промывают на фильтре до отсутствия ионов хлора (проба с $AgNO_3$).

Выделенные таким образом полимеры сушат в термостате при температуре 40—50° С до постоянной массы.

Полимеризация в суспензии

В процессах суспензионной полимеризации в качестве стабилизаторов суспензии используют вещества как органического, так и неорганического происхождения. Наиболее распространенными являются поливиниловый спирт, сольвар, бентонит, сополимер стирола с малеиновым ангидридом (стиромаль), свежеприготовленная гидроокись магния.

При проведении процесса можно варьировать соотношение фаз мономер : вода от 1 : 1 до 1 : 4, что практически не влияет на скорость полимеризации.

При использовании подобного способа следует учесть, что температура реакции должна быть на 10 *град* ниже температуры размягчения полимера.

Работа № 81

Полимеризация стирола

Задание

1. Провести полимеризацию стирола по одной из рецептур, приведенных в табл. 24, при следующем режиме: 80° С — 2 *ч*, 90° С — 2 *ч*, 98 ÷ 100° С — 1 *ч*.
2. Определить выход полимера (в *г* и %)
3. Определить характеристическую вязкость полимера и рассчитать его молекулярный вес.

4. Определить температуру размягчения и теплостойкость по Вика.

5. Результаты опытов свести в таблицу.

Форма записи результатов

Номер опыта	Загрузка								Температура, °С	Время, ч	Выход полимера		Характеристика полимера	
	Мономер		Инициатор		Вода		Стабилизатор							
	г	вес. ч.	вес. ч.	% от мономера	вес. ч	% от мономера	вес. ч	% от мономера			г	%	[η]	Мол. вес

Реактивы

Стирол (свежеперегнанный), 20—40 *мл*
Дистиллированная вода, 40 *мл*
Перекись бензоила или ДАК } В соответствии
Стабилизатор } с рецептурой

Приборы

Прибор для суспензионной полимеризации (рис. 59)
Водяная баня
Колба Бунзена
Воронка Бюхнера
Чашка Петри или часовое стекло

Таблица 24

Рецептуры для получения полистирола в суспензии (в вес. ч.)

Компоненты	Номер рецептуры			
	1	2	3	4
Стирол	100	100	100	100
Вода дистиллированная	250	250	250	250
Перекись бензоила	1,5	1,5	—	1,5
Динитрил азобисизомасляной кислоты	—	—	1	—
Поливиниловый спирт	3	—	5	—
Сольвар (12—14% ацетатных групп)	—	0,1—0,5	—	—
Бентонит	—	—	—	10

Проведение опыта

В трехгорлую колбу емкостью 250 *мл*, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 40 *мл* дистиллированной воды. Включают мешалку и при интенсивном перемешивании (400—600 *об/мин*) растворяют в воде при 20° С поливиниловый спирт (низковязкий) или сольвар. Затем колбу продувают азотом (аргоном) и через капельную воронку добавляют мономер с предварительно растворенным в нем инициатором. При интенсивном перемешивании температуру поднимают до 80° С и проводят полимеризацию по заданному режиму.

По окончании полимеризации массу выливают в стакан с холодной водой. После осаждения гранул воду сливают, а гранулы переносят в колбу Бюхнера и промывают теплой дистиллированной водой. О конце промывки судят по отсутствию осадка на часовом стекле после испарения 1 *мл* промывных вод. Промытые гранулы переносят во взвешенную чашку Петри и сушат при 50° С в термостате до постоянной массы.

Работа № 82

Полимеризация метилметакрилата

Задание

1. Провести полимеризацию метилметакрилата по одной из рецептур, приведенных в табл. 25, по следующему режиму: 70° С — 2 *ч*, 70 ÷ 80° С — 1 *ч*, 80 ÷ 85° С — 1 *ч*.

2. Определить выход полимера (в *г* и %).

3. Определить характеристическую вязкость полимера и рассчитать молекулярный вес.

4. Определить температуру размягчения и теплостойкость по Вика.

Форму записи результатов см. в Работе № 81.

Таблица 25

Рецептуры для получения полиметилметакрилата в суспензии (в вес. ч.)

Компоненты	Номер рецептуры				
	1	2	3	4	5
Метилметакрилат	100	100	100	100	100
Вода дистиллированная	250	250	250	250	250
Перекись бензоила	1	1	—	—	—
Динитрил азобисизомасляной кислоты	—	—	1	1	1
Поливиниловый спирт	5	—	5	—	—
Сольвар (12—14% ацетатных групп)	—	0,3	—	—	—
Полиметакриловая кислота	—	—	—	0,5	—
Бентонит	—	—	—	—	10
Едкий натр	—	—	—	0,3	—

Реактивы

Метилметакрилат 25 *мл*
Стабилизатор, Инициатор, Дистиллированная вода — в соответствии с рецептурой

Приборы

Прибор для суспензионной полимеризации (см. рис. 59)
Стакан емкостью 300 *мл*
Воронка Бюхнера
Колба Бунзена
Чашка Петри
Часовое стекло

Проведение опыта

В реакционной колбе растворяют в воде при 60° С стабилизатор, продувают колбу азотом и при сильном перемешивании добавляют мономер с растворенным в нем инициатором. Повышают температуру до 70° С и проводят полимеризацию по заданному режиму при интенсивном перемешивании.

По окончании полимеризации реакционную массу выливают в стакан с холодной водой. Гранулы полимера, которые оседают на дно, промывают в стакане декантацией, а затем теплой водой на воронке Бюхнера. О конце промывки судят по отсутствию осадка на часовом стекле после испарения 1 *мл* промывных вод. Гранулы переносят во взвешенную чашку Петри и сушат сначала на воздухе, а затем в термостате при 50—60° С до постоянной массы.

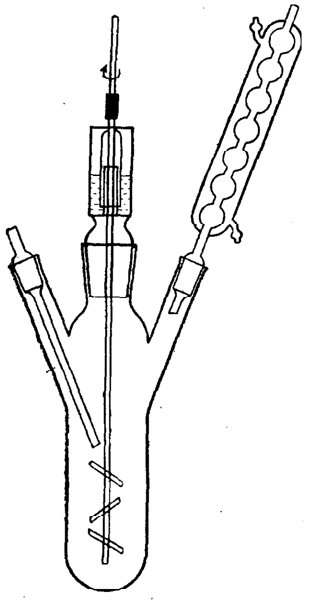


Рис. 59. Прибор для проведения суспензионной полимеризации.

Работа № 83

Полимеризация винилацетата

Таблица 26

Рецептуры для получения поливинилацетата в суспензии (в вес. ч.)

Компоненты	Номер рецептуры			
	1	2	3	4
Винилацетат	100	100	100	100
Дистиллированная вода	500	500	500	500
Перекись бензоила	1	1	—	—
Динитрил азобисизомасляной кислоты	—	—	0,5	—
Диизопропилпероксидикарбонат	—	—	—	0,5
Поливиниловый спирт	3	—	0,6	—
Сольвар (12—14% ацетатных групп)	—	0,5	—	—
ОП-10	—	—	—	6

Задание

1. Провести полимеризацию винилацетата по одной из рецептур приведенных в табл. 26, при следующем режиме:

для рецептур 1—3: 60° C — 2 *ч*, 65° C — 1 *ч*, 70° C — 1 *ч*
для рецептуры 4: 30° C — 2 *ч*, 35° C — 2 *ч*

2. Определить выход полимера (в *г* и %).

3. Определить характеристическую вязкость полимера и рассчитать его молекулярный вес.

4. Определить содержание нерастворимой части (в %) экстракцией в толуоле.

5. Результаты опытов свести в таблицу.

Форму записи результатов см. в Работе № 81.

Реактивы		Приборы
Винилацетат 20—25 *г*		Прибор для суспензионной полимеризации (см. рис. 59)
Стабилизатор	В соответствии с рецептурой	Стакан емкостью 300 *мл*
Инициатор		Воронка Бюхнера
Дистиллированная вода		Колба Бунзена
		Чашка Петри
		Часовое стекло

Проведение опыта

Стабилизатор растворяют в дистиллированной воде при 50—60° C. При заданной температуре и энергичном перемешивании реакционную массу продувают азотом и приливают раствор инициатора в мономере. Процесс ведут по заданному температурному режиму в течение 4 *ч*.

Полученную массу выливают в стакан с холодной дистиллированной водой. Осевшие гранулы отделяют от маточного раствора декантацией и переносят на воронку Бюхнера, где промывают дистиллированной водой (30—40° C). Конец промывки определяют по отсутствию осадка после испарения капли промывных вод на часовом стекле. Гранулы сушат на воздухе, а затем в термостате при 40° C до постоянной массы.

Получение полимеров методом ионной полимеризации

Работа № 84

Получение полиметиленоксида в присутствии дифенил- и трибутиламинов

$$nCH_2O \longrightarrow (-O-CH_2-)_n$$

Задание

1. Определить выход полимера (в *г*).
2. Определить растворимость полимера и его характеристическую вязкость в смеси фенола с тетрахлорэтаном (1 : 3) при 90° С.
3. Определить температуру плавления полимера.

Форма записи результатов

Загрузка						Температура, °С	Время, *мин*	Выход полимера		Характеристика полимера	
Параформальдегид		Дифениламин		Трибутиламин							
г	*моль*	*г*	вес. %	*г*	вес. %			*г*	вес. %	[η]	$T_{пл}$

Реактивы

Параформальдегид, 30 *г*
Диоктилфталат, 30 *г*
Четыреххлористый углерод, 200 *мл*
Дифениламин, 0,02 *г*
Трибутиламин, 0,03 *г*
Этиловый спирт, 200 *мл*

Приборы

Установка для получения мономера и полимера (рис. 60)
Воронка Бюхнера
Колба Бунзена
Чашка Петри

Проведение опыта

Мономер получают пиролизом суспензии параформальдегида в диоктилфталате (1 : 1) при 150° С в течение 2 *ч*. (Параформальдегид предварительно сушат в вакууме над P_2O_5 в течение 24—36 *ч*).

Газообразный формальдегид захватывается током азота и проходит через две ловушки, охлаждаемые до —15° С, в реакционную колбу, содержащую раствор катализаторов в четыреххлористом углероде. Реакционную смесь энергично перемешивают, поддерживая температуру 25° С.

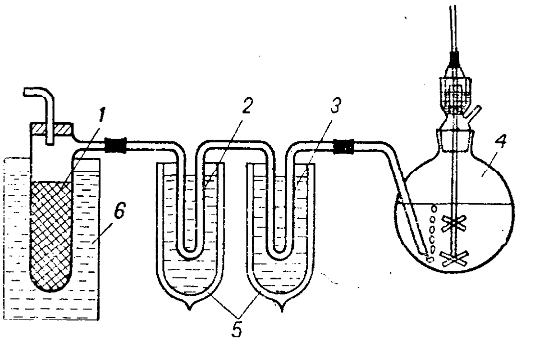


Рис. 60. Установка для получения полиоксиметилена:

1 — реакционная пробирка; 2 и 3 — U-образные трубки для очистки паров формальдегида; 4 — колба для полимеризации; 5 — сосуды Дьюара; 6 — жидкостной термостат.

Полимеризация протекает в течение всего периода пропускания формальдегида с образованием взвеси полимера. Полимер отделяют на воронке Бюхнера, промывают спиртом и сушат в вакуум-шкафу при 60° С (остаточное давление 5—15 *мм рт. ст.*).

Работа № 85

Получение полиметиленоксида в присутствии трифенилфосфина

Задание и форму записи результатов см. в Работе № 84.

Реактивы	Приборы
Параформальдегид, 25 *г*	Установка для получения мономера и полимера (см. рис. 60)
Диоктилфталат, 25 *г*	Воронка Бюхнера
Пентан, 150 *мл*	Колба Бунзена
Трифенилфосфин, 0,005 *г*	Чашка Петри

Получение мономера, порядок загрузки компонентов и условия полимеризации приведены в Работе № 84.

Работа № 86

Получение полиэтиленоксида

$$n\underset{\diagdown\;O\;\diagup}{CH_2-CH_2} \longrightarrow [-O-CH_2-CH_2-]_n$$

Задание

1. Провести полимеризацию окиси этилена при 70° С в течение 10 *ч* в присутствии 2, 3, 4 и 5 вес. % (от мономера) катализатора — карбоната стронция.

2. Определить выход полимера (в *г*).

3. Определить растворимость полимера и его характеристическую вязкость в воде при 20° С.

4. Результаты опытов свести в таблицу и построить графики зависимости выхода полимера и его характеристической вязкости от количества катализатора.

Форма записи результатов

Загрузка				Температура, °C	Время, *мин*	Выход полимера		[η]
Окись этилена		Карбонат стронция						
мл	*моль*	*г*	вес. %			*г*	вес. %	

Реактивы

Окись этилена (марки А и Б с содержанием альдегидов менее 0,005%), 5 *мл*

Карбонат стронция, 0,13—0,22 *г*

Приборы

Реакционная пробирка (диаметр 15 *мм* высота 100 *мм*)

Пробирочный автоклав

Колбы конические емкостью 150—250 *мл*

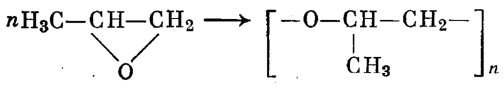
Проведение опыта

В реакционную пробирку, помещенную в сосуд Дьюара с охлаждающей смесью (—30, —35° С), приливают необходимое количество охлажденной окиси этилена, добавляют катализатор, помещают пробирку в пробирочный автоклав и проводят полимеризацию по приведенному в задании режиму. После этого автоклав охлаждают и извлекают полимер.

Полученный продукт растворяют в горячем бензоле или толуоле и последующим охлаждением до —20° С выделяют полимер из раствора. Полимер сушат в вакуум-шкафу при 30—40° С до постоянной массы.

Работа № 87

Получение полипропиленоксида



Задание

1. Определить выход полимера (в *г* и вес. %).

2. Определить растворимость полипропиленоксида и его характеристическую вязкость в бензоле при 20° С, рассчитать молекулярный вес по формуле $[\eta] = 1{,}4 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0{,}8}$.

3. Определить температуру плавления полимера.

Форма записи результатов

Загрузка				Темпера-тура, °С	Время, *мин*	Выход полиме-ра, *г*	Характеристика полимера	
Окись пропилена		Катализатора						
г	*моль*	*г*	вес. %				[η]	Мол. вес

Приготовление комплексного катализатора с хлорным железом

Реактивы	Приборы
$FeCl_3$, 1 *г*	Широкогорлая реакционная пробирка (рис. 61)
Этиловый эфир, 5 *мл*	Сосуд Дьюара
Окись пропилена, 1 *г*	

Проведение опыта

В пробирку помещают навеску безводного хлорного железа, добавляют необходимое количество этилового эфира, помещают пробирку в сосуд Дьюара с охлаждающей смесью (—60, —70° С) и добавляют при перемешивании навеску жидкой окиси пропилена. Через 45—60 *мин* продукт нагревают в вакууме при 30—40° С для удаления летучих. Полученный продукт представляет собой густую массу коричневого цвета.

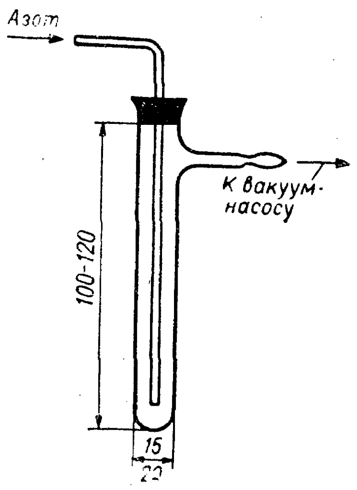


Рис. 61. Пробирка для приготовления комплексного катализатора.

Полимеризация окиси пропилена

Реактивы	Приборы
Окись пропилена, 25 *г*	Стеклянная ампула (диаметр 25 *мм*, высота 200 *мм*) с боковым отводом
Катализатор (приготовленный по приведенной выше методике), 0,5 *г*	Воронка Бюхнера
Ацетон 200—300 *мл*	Колба Бунзена
Соляная кислота (концентрированная), 1—2 *мл*	Сосуд Дьюара, стеклянный
	Стакан емкостью 100—300 *мл*
	Колба плоскодонная емкостью 50—150 *мл*

Проведение опыта

В чистой сухой колбе взвешивают необходимое количество катализатора и помещают ее в сосуд Дьюара с охлаждающей смесью. Затем к навеске катализатора приливают 10—15 *г* окиси пропилена,

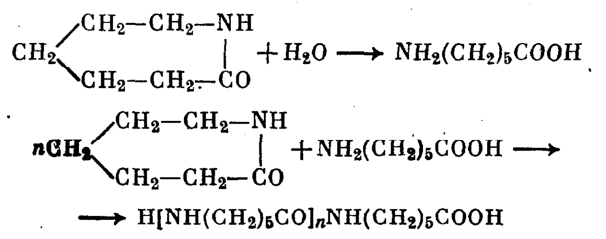
тщательно взбалтывают смесь и через капиллярную воронку вносят в чистую сухую ампулу. Ампулу помещают в сосуд Дьюара с охлаждающей смесью —60, —70° С, добавляют остальное количество окиси пропилена и запаивают ампулу в атмосфере азота.

Полимеризацию проводят при 80° С в течение 80 *ч*. После этого ампулу извлекают из термостата, охлаждают на воздухе и осторожно вскрывают. Полученный каучукоподобный продукт коричневого цвета растворяют в горячем ацетоне (30—40° С), куда добавляют 1—2 *мл* соляной кислоты для разложения катализатора.

Раствор переносят в стакан и охлаждают до —20° С, после чего твердый полимер отделяют от раствора фильтрованием на воронке Бюхнера. После двукратного переосаждения из ацетона, в результате которого полимер приобретает белый цвет, его сушат в вакуум-шкафу при 30—40° С до постоянной массы.

Работа № 88

Получение поликапроамида



Задание

1. Провести полимеризацию капролактама в ампулах по одной из следующих рецептур (в вес. ч)

	1	2	3
Капролактам	100	100	100
Вода дистиллированная	0,5—5	1	1
Уксусная кислота	—	0,5—5	—
Адипиновая кислота	—	—	0,5—5

2. Определить выход полимера (в *г* и %).

3. Определить вязкость 1%-ного раствора полимера в серной кислоте при 25° С, рассчитать молекулярный вес по формуле:

$$[\eta] = 2{,}9\cdot10^{-4}\,M^{0,78}$$

4. Определить растворимость полимера.

5. Установить влияние количества уксусной кислоты, воды или адипиновой кислоты на выход полимера и вязкость 1%-ного раствора его в серной кислоте.

Получение поликапроамида в ампулах

Реактивы (по рецептурам 1 и 2)		Приборы
Капролактам, 25 г		Ампулы емкостью 12—15 мл
Дистиллированная вода	В соответствии с рецептурой	Металлические футляры для ампул
Уксусная кислота	В соответствии с рецептурой	Баня со сплавом Вуда

Проведение опыта

В очищенные и высушенные ампулы с двумя отводами помещают по 5 г капролактама, рассчитанное количество воды или уксусной кислоты. Ампулы запаивают в атмосфере азота и помещают в футляр. Нагревание ампул проводят в бане со сплавом Вуда при 250° С в течение 6 ч. Вся установка должна быть изолирована щитом. После этого вынимают ампулы (следует пользоваться асбестовыми перчатками, очками!), осторожно охлаждают их до комнатной температуры и вскрывают.

Один отвод присоединяют к линии азота, другой оставляют свободным. Ампулу снова помещают в футляр, переносят в баню со сплавом Вуда и нагревают в интенсивном токе азота при 250—255° С в течение 2 ч для удаления большей части воды. Затем ампулу осторожно вынимают, охлаждают до комнатной температуры, разбивают и очищают полимер от стекла. Для анализа используют стружку полученного полимера или мелко нарезанные кусочки.

Получение поликапроамида в колбе

Реактивы (по рецептуре 3)	Приборы
Капролактам, 40 г	Колба трехгорлая емкостью 100 мл
ε-Аминокапроновая кислота, 10 г	Термометр на 300° С
Адипиновая кислота, 0,25 г	Баня со сплавом Вуда
Серная кислота (концентрированная), 100 мл	Промывная склянка
Циклогексан	Пробирка (или чашка)
	Шариковый холодильник
	Воронка

Проведение опыта

В круглодонную трехгорлую колбу загружают капролактам, аминокапроновую кислоту, 10 мл дистиллированной воды и адипиновую кислоту. В один из тубусов через трубку подают предварительно высушенный азот (трубка должна находиться на 5—10 мм выше уровня реакционной смеси). Колбу нагревают на бане со сплавом Вуда до 240—260° С в течение 4—5 ч, непрерывно пропуская азот. Затем расплав быстро выливают в чашку или в пробирку. Твердый продукт измельчают и кипятят с водой для очистки от мономера в течение 2 ч в колбе с обратным холодильником. После фильтрования полимер сушат при 105° С, взвешивают и анализируют.

Работа № 89

Получение полиэтилена

$$nCH_2{=}CH_2 \longrightarrow [-CH_2-CH_2-]_n$$

Задание

1. Определить выход полимера (в *г*).
2. Определить плотность полимера.
3. Определить показатель текучести расплава полимера (см. стр. 103).
4. Определить характеристическую вязкость полимера в декалине или тетралине при 135° С.

Форма записи результатов

Загрузка						Температура, °С	Время, *ч*	Выход полимера, *г*	Показатель текучести расплава, *г/10 мин*	Плотность, *г/см³*	[η]
Гептан	$TiCl_4$		$(C_2H_5)_2AlCl$		Этилен						
мл	*г*	*г/л*	*г*	*г/л*	*м³*						

Реактивы

Этилен (осушенный и очищенный от кислорода)
Четыреххлористый титан
Диэтилалюминийхлорид
Гептан (высушенный)
Этиловый спирт (абсолютированный)
Изопропиловый спирт
Азот (очищенный от кислорода)

Приборы

Установка для получения полиэтилена (рис. 62)
Воронка Бюхнера
Колба Бунзена
Стакан емкостью 300 *мл*
Чашка Петри

Проведение опыта

Перед началом опыта сухую и чистую колбу для освобождения от следов влаги вакуумируют при 150—160° С (остаточное давление 0,5—0,2 *мм рт. ст.*), затем охлаждают в токе инертного газа и вводят в нее необходимое количество гептана, продолжая продувку инертным газом.

Катализатор — четыреххлористый титан и диэтилалюминийхлорид вводят из расчета 1 *г/л* раствора (по $TiCl_4$) при мольном соотношении диэтилалюминийхлорид : четыреххлористый титан = 1 : 1. Катализатор добавляют после насыщения растворителя этиленом, количество которого контролируют с помощью газового счетчика.

Реакцию проводят при 50° С в течение 3 *ч* (до прекращения поглощения этилена). В процессе реакции полимер выпадает из раствора.

По истечении указанного времени в реакционную массу добавляют 10—15 *мл* изопропилового спирта и перемешивают смесь в течение 10—15 *мин* при 45—50° С для разложения катализатора. Затем со-

держимое колбы фильтруют на воронке Бюхнера, полимер переносят в стакан, приливают десятикратный избыток этилового спирта и тщательно перемешивают в течение нескольких минут при комнат-

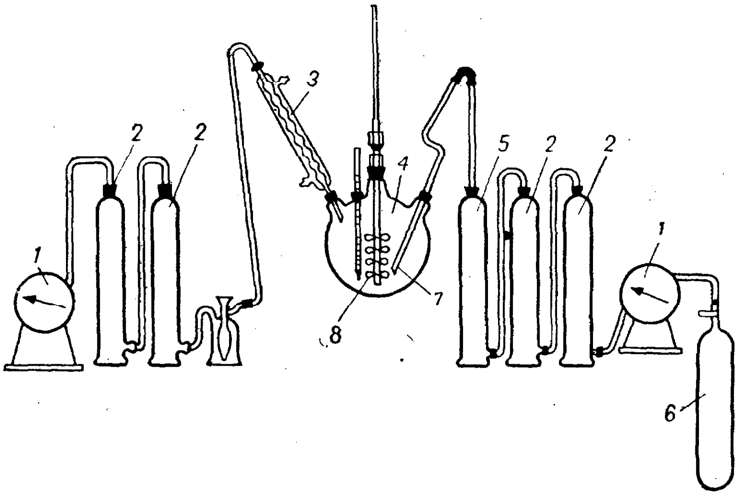


Рис. 62. Установка для получения полиэтилена при низком давлении:

1 — газовые счетчики; 2 — осушительные колонки, заполненные прокаленной окисью алюминия и силикагелем; 3 — обратный холодильник; 4 — реакционная колба; 5 — колонка, заполненная гранулированной щелочью; 6 — баллон с этиленом; 7 — трубка для ввода этилена; 8 — механическая мешалка с гидравлическим затвором.

ной температуре. Операцию промывки и фильтрования проводят трижды. После этого полимер сушат в термошкафу при 60—70° С и анализируют.

Работа № 90

Получение полипропилена

$$nCH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} \longrightarrow \left[-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\right]_n$$

Задание, форму записи результатов и приборы см. в Работе № 89.

Реактивы

Пропилен
Диэтилалюминийхлорид
Треххлористый титан
Бензин (температура кипения 80° С)
Изопропиловый спирт
Этиловый спирт (абсолютированный)
Азот

Проведение опыта

Перед началом опыта реакционную колбу вакуумируют при 150° С (остаточное давление 0,2 *мм рт. ст.*) в течение 15—20 *мин*, и продувают азотом, освобожденным от кислорода и влаги. Затем вводят необходимое количество бензина, продолжая продувку инертным газом до полного отсутствия в системе кислорода.

Катализатор — треххлористый титан и диэтилалюминийхлорид из расчета 2 *г/л* (по $TiCl_3$) при мольном соотношении диэтилалюминийхлорид : треххлористый титан = 5 : 1.

Катализатор добавляют после насыщения растворителя пропиленом, количество которого контролируют с помощью газового счетчика. Реакцию проводят при 70° С в течение 5 *ч* (до прекращения поглощения пропилена).

По истечении указанного времени в реакционную колбу добавляют 10—15 *мл* изопропилового спирта для разложения катализатора и перемешивают смесь в течение 10—15 *мин* при 45—50° С. Дальнейшая обработка полимера аналогична описанной в Работе № 89. Полимер сушат при 90—100° С в термошкафу.

Работа № 91

Полимеризация стирола в массе в присутствии трифторуксусной кислоты

Задание

1. Установить влияние количества катализатора на выход и молекулярный вес полистирола:

1) провести полимеризацию стирола при 20° С в течение 1 *ч* в присутствии 10, 20, 30 и 50 вес. % (от стирола) трифторуксусной кислоты;

2) определить выход полимеров (в *г* и %);

3) определить характеристическую вязкость и рассчитать молекулярный вес полученных продуктов;

4) результаты опытов свести в таблицу и построить график зависимости выхода и молекулярного веса полистирола от количества катализатора.

2. Установить влияние продолжительности реакции на выход полимера:

1) провести полимеризацию стирола при 0, 10 или 20° С в течение 2 *ч* в присутствии 10, 30, 50 или 100 вес. % (от стирола) трифторуксусной кислоты, отбирая пробы через 10, 20, 40, 60 и 120 *мин* после загрузки катализатора;

2) определить выход полимера (в *г* и %);

3) определить характеристическую вязкость продуктов, полученных за 20 и 60 *мин*;

4) результаты опытов свести в таблицу и построить график зависимости выхода полимера от продолжительности реакции; рассчитать общую скорость процесса.

Форма записи результатов

Загрузка						Время, ч	Выход полимера			Характеристика полимера	
Мономер			Кислота								
г	*моль*	*моль/л*	*г*	*моль*	*моль/л*		*г*	%	*моль/л*	[η]	Мол. вес

Реактивы

Стирол, 20 *мл*
Трифторуксусная кислота — по заданию
Бензол 15—30 *мл*
Этиловый спирт, 100 *мл*

Приборы

Прибор (см. рис. 58)
Колбы плоскодонные емкостью 100 *мл*
Воронки
Чашки Петри
Шприц или градуированная пипетка емкостью 10—20 *мл*

Проведение опыта

В колбу, снабженную мешалкой и капельной воронкой, помещают стирол или трифторуксусную кислоту (при 100%-ной концентрации по отношению к стиролу) и термостатируют при заданной температуре в течение 20 *мин*. Из капельной воронки или шприца быстро вводят рассчитанное количество кислоты (или стирола) при перемешивании реакционной массы. Воронку заменяют на обратный холодильник и проводят полимеризацию в соответствии с заданием. Пробы отбирают точно по объему (3—4 *мл*) шприцем или градуированной пипеткой и осаждают полимер 20 *мл* этилового спирта. Если масса вязкая, то можно взять пробу по весу, поместить ее в предварительно взвешенную колбу с осадителем.

Для очистки полимера, полученного за 1 *ч*, его растворяют в 15—20 *мл* бензола и осаждают в 100—120 *мл* спирта. Осажденный полимер промывают спиртом на воронке с предварительно взвешенным фильтром и сушат в вакуум-шкафу при 30° С до постоянной массы.

Работа № 92

Полимеризация стирола в растворе в присутствии трифторуксусной кислоты

Задание

1. Провести полимеризацию стирола при 20° С по одной из рецептур, приведенных в табл. 27.

2. Определить выход полимера (в *г* и %), отбирая пробы через 10, 20, 40, 60 и 120 *мин* после загрузки катализатора.

3. Определить характеристическую вязкость и рассчитать молекулярный вес полимера в пробах, отобранных через 20 и 60 *мин*.

4. Результаты опытов свести в таблицу и построить график зависимости выхода полимера от продолжительности полимеризации; рассчитать скорость реакции на начальном участке.

Таблица 27

Рецептуры для получения полистирола в присутствии трифторуксусной кислоты (в вес. ч.)

Компоненты	Номер рецептуры					
	1	2	3	4	5	6
Стирол	100	100	100	100	100	100
Трифторуксусная кислота	50	50	50	50	50	50
Этилбензол	70	—	—	—	—	—
Дихлорэтан	—	70	100	200	—	—
Нитрометан	—	—	—	—	70	40

Форма записи результатов

Номер опыта	Загрузка						Количество растворителя, % (от суммы мономера и кислоты)			Выход полимера			Скорость реакции за 10 и 20 *мин*, *моль*/*л·мин*	Характеристика полимера	
	Мономер			Кислота											
	г	*моль*	*моль*/*л*	*г*	*моль*	*моль*/*л*	Этилбензол	Дихлорэтан	Нитрометан	*г*	%	*моль*/*л*		[η]	мол. вес

Реактивы

- Стирол, 15—20 *г*
- Трифторуксусная кислота
- Этилбензол, Дихлорэтан, Нитрометан — в соответствии с рецептурой
- Этиловый спирт, 120—150 *мл*

Приборы

- Колба трехгорлая емкостью 150—200 *мл*
- Капельная воронка емкостью 50 *мл*
- Шприц или градуированная пипетка емкостью 10 *мл*
- Колбы плоскодонные
- Воронки
- Чашки Петри

Проведение опыта

В колбу с мешалкой, капельной воронкой и тубусом для отбора проб (с самозатягивающейся пробкой) заливают раствор стирола в растворителе в соответствии с заданием, термостатируют 20 *мин* при перемешивании и быстро вводят кислоту в виде 50%-ного раствора в растворителе. (Общая концентрация растворителя должна соот-

ветствовать заданной.) Через указанные в задании промежутки времени после окончания добавления кислоты отбирают пробы по 5 *мл* с помощью шприца или градуированной пипетки. Полимер количественно осаждают в этиловый спирт, промывают спиртом на предварительно взвешенном фильтре и сушат в вакуум-шкафу при 30° С до постоянной массы.

Работа № 93

Полимеризация стирола в растворе в присутствии трихлоруксусной кислоты

Задание

1. Провести полимеризацию стирола при 0, 10 или 20° С по одной из рецептур, приведенных в табл. 28.

2. Определить выход полимера (в *г* и %), отбирая пробы через 10, 20, 30 40 и 60 *мин* после загрузки катализатора.

3. Определить характеристическую вязкость и рассчитать молекулярный вес полимера в пробах, отобранных через 20 и 60 *мин*.

4. Результаты опытов свести в таблицу и построить график зависимости выхода полимера от продолжительности реакции; рассчитать скорость реакции на начальном участке.

Форму записи результатов см. в Работе № 92.

Таблица 28

Рецептуры для получения полистирола в присутствии трихлоруксусной кислоты (в вес. ч)

Компоненты	Номер рецептуры				
	1	2	3	4	5
Стирол	100	100	100	100	100
Трихлоруксусная кислота	50	70	100	50	50
Дихлорэтан	80	100	100	40	40
Нитробензол				40	80

Реактивы

Стирол, 15—20 *г*
Трихлоруксусная кислота, Дихлорэтан, Нитробензол — в соответствии с рецептурой
Этиловый спирт, 150—200 *мл*

Приборы

Прибор (см. рис. 58)
Шприц или градуированная пипетка емкостью 10 *мл*
Колбы плоскодонные
Воронки
Чашки Петри

Проведение опыта

Стирол в виде 50%-ного раствора в заданном растворителе заливают в трехгорлую колбу с мешалкой, термостатируют при заданной температуре в течение 20 *мин* и при перемешивании быстро вводят из капельной воронки раствор кислоты в заданном растворителе. После добавления кислоты количество растворителя должно соответствовать заданному по рецептуре. Через указанные в задании промежутки времени после введения катализатора отбирают пробы по 10 *мл* шприцем или градуированной пипеткой. Полимеры осаждают этиловым спиртом, промывают на предварительно взвешенном фильтре этиловым спиртом и сушат до постоянной массы в вакуум-шкафу при 20—30° С.

Работа № 94

Полимеризация стирола в растворе в присутствии четыреххлористого олова

Задание

1. Провести полимеризацию стирола при 40, 60 или 80° С по одной из рецептур, приведенных в табл. 29.

2. Определить выход полимера (в *г* и %), отбирая пробы через 20, 40, 120 и 150 *мин* после загрузки катализатора.

3. Определить характеристическую вязкость и рассчитать молекулярный вес полимера в пробах, отобранных через 20 и 60 *мин*.

4. Результаты опытов свести в таблицу и построить график зависимости выхода полимера от продолжительности реакции; рассчитать скорость полимеризации на начальном участке.

Форму записи результатов см. в Работе № 92.

Таблица 29

Рецептуры для получения полистирола в присутствии четыреххлористого олова (в вес. %)

Компоненты	Номер рецептуры					
	1	2	3	4	5	6
Стирол	100	100	100	100	100	100
Четыреххлористое олово	1	2	5	2	2	2
Четыреххлористый углерод	100	100	100	50	30	10
Нитробензол				50	70	90

Реактивы

Стирол, 15—20 *мл*

Четыреххлористое олово, Четыреххлористый углерод, Нитробензол — в соответствии с рецептурой

Этиловый спирт, 150—200 *мл*

Приборы

Прибор (см. рис. 58)

Капельная воронка емкостью 50 *мл*

Шприц или градуированная пипетка емкостью 10 *мл*

Воронки

Чашки Петри

Стаканы емкостью 200 *мл*

Проведение опыта

В колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой, самозатягивающейся пробкой и обратным холодильником помещают стирол и четыреххлористый углерод. Общее количество растворителя, определенное заданием, включает растворитель, израсходованный на приготовление катализатора. Раствор термостатируют при указанной температуре под слабым током осушенного азота в течение 20 *мин* и быстро шприцем подают заданное количество катализатора, растворенного в четыреххлористом углероде. Через указанные в задании промежутки времени после конца добавления катализатора отбирают пробы по 10 *мл* шприцем или градуированной пипеткой. Пробы сразу же вносят в стаканы с этиловым спиртом (20—30 *мл*).

Полимер, осажденный из каждой пробы, промывают спиртом на предварительно взвешенном фильтре и сушат до постоянной массы при температуре не выше 30° С под вакуумом.

Примечание. Для приготовления раствора катализатора колбу, содержащую 25 *мл* CCl_4, точно взвешивают и шприцем вносят 0,4—0,5 *мл* $SnCl_4$. После взвешивания рассчитывают точную навеску и разбавляют раствор до получения концентрации 2%. Раствор катализатора с такой концентрацией используют для реакции.

Навеску для опыта следует брать шприцем, избегая попадания влаги в сосуд.

Работа № 95

Получение поливинилбутилового эфира в присутствии эфирата трехфтористого бора

$$n\,\underset{\displaystyle\overset{|}{O-C_4H_9}}{CH_2{=}CH} \longrightarrow \left[-CH_2-\underset{\displaystyle\overset{|}{O-C_4H_9}}{CH}-\right]_n$$

Задание

1. Провести полимеризацию винилбутилового эфира при —70° С и определить выход полимера (в *г* и %).
2. Определить характеристическую вязкость полимера в толуоле.
3. Определить растворимость полимера.

Форма записи результатов

Загрузка					Время, *ч*	Выход полимера			[η]
Мономер			Катализатор						
г	*моль*	*моль/л*	*мл*	*моль*		*г*	%	*моль/л*	

Реактивы

Винилбутиловый эфир, 7—8 *г* (около 10 *мл*)
Пропан (или пентан), 40 *мл*
Эфират трехфтористого бора, 0,02 *мл* (5—6 капель)
Толуол, 20 *мл*
Этиловый спирт, 100 *мл*

Приборы

Прибор (см. рис. 58)
Сосуд Дьюара с охлаждающей смесью (сухой лед с ацетоном или жидкий азот)
Коническая колба емкостью 100 *мл*
Стакан емкостью 250 *мл*

Проведение опыта

Реакционную колбу продувают очищенным от кислорода азотом, конденсируют в нее из баллона 40 *мл* пропана при температуре —70° С и добавляют 10 *мл* винилбутилового эфира. В течение 10—15 *мин* смесь термостатируют при —70° С, а затем в реакционный сосуд вводят шприцем три капли перегнанного эфирата трехфтористого бора. При этом начинается бурная реакция у поверхности этих капель. Необходимо следить за тем, чтобы температура реакции не поднималась выше —70° С. Через 30—35 *мин* добавляют при перемешивании еще три капли катализатора и продолжают полимеризацию в течение 90 *мин*.

Затем реакционную колбу вынимают из термостата (сосуд Дьюара) и дают возможность смеси нагреться до комнатной температуры. (Нагревание должно происходить в вытяжном шкафу!) При этом происходит испарение пропана и избытка мономера. Полученный твердый полимер очищают переосаждением из толуола в этиловый спирт и сушат при 20° С в вакуум-шкафу.

Работа № 96

Получение изотактического полиметилметакрилата

Задание

1. Провести полимеризацию при 0 или 20° С и определить выход полимера (в *г* и %).

2. Определить растворимость полимера и температуру плавления.

3. Определить характеристическую вязкость полимера в толуоле и рассчитать его молекулярный вес по формуле:

$$[\eta] = 1{,}4 \cdot 10^{-4}\, M^{0{,}72}$$

Форму записи результатов см. в Работе № 95.

Реактивы	Приборы
Метилметакрилат, 3 *г*	Колба трехгорлая емкостью 250 *мл* (см. рис. 58)
Магнийфенилбромид (раствор в 50 *мл* толуола), 0,02 *мл*	Охлаждающая баня (лед с водой)
Петролейный эфир, 150 *мл*	Колба Бунзена
Этиловый спирт, 30 *мл*	Воронка Бюхнера
Соляная кислота (концентрированная), 3 *мл*	Капельная воронка

Проведение опыта

В трехгорлую колбу заливают метилметакрилат и охлаждают его до 0—5° С под током осушенного азота. Затем шприцем или из капельной воронки при перемешивании добавляют раствор магнийфенилбромида в толуоле, полученный непосредственно перед опытом или хранящийся в темной склянке, закрытой пробкой, которая залита парафином. (Толуол должен быть тщательно очищен от воды и кислорода.) После добавления катализатора смесь перемешивают в течение 20—24 *ч* при заданной температуре. Полимер осаждают в петролейный эфир и промывают смесью воды, этилового спирта и соляной кислоты в течение 2 *ч* при перемешивании. Затем полимер промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушат при 50—60° С.

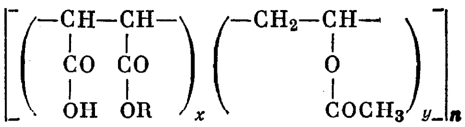
Глава IX

Получение полимеров методом сополимеризации

Сополимеризация в массе

Работа № 97

Получение сополимеров винилацетата и моноэфиров малеиновой кислоты



Задание

1. Провести сополимеризацию винилацетата (ВА) и одного из моноэфиров малеиновой кислоты (МЭ) при 75° С в присутствии 0,3 вес. % или при 65° С в присутствии 0,5 вес. % (от мономеров) ПБ или ДАК в условиях одного из следующих вариантов:

1) мольное отношение мономеров в исходной смеси МЭ : ВА = = 5 : 95; 10 : 90; 15 : 85 и 25 : 75; продолжительность сополимеризации 3 *ч*;

2) мольное отношение мономеров в исходной смеси МЭ : ВА = = 10 : 90; 15 : 85 или 25 : 75; продолжительность сополимеризации 1, 2, 3 и 4 *ч*.

2. Определить выход сополимеров (в *г* и %); скорость сополимеризации (в %/*мин*); весовой и мольный состав сополимеров.

3. Установить влияние на выход и состав сополимеров состава исходной смеси или продолжительности сополимеризации.

4. Результаты опытов свести в таблицу и построить графики зависимости выхода и состава сополимеров от переменного фактора.

Форма записи результатов

Номер опыта	Загрузка						Температура, °С	Выход сополимера		Состав сополимера				Скорость сополимеризации, %/*мин*
	M_1		M_2		Инициатор					вес. %		мол. %		
	г	*моль*	*г*	*моль*	*г*	% (от мономеров)		*г*	%	m_1	m_2	m_1	m_2	

Реактивы

Винилацетат, 12—15 г
Моноэфир, 3—6 г
Перекись бензоила или ДАК, 0,05—0,08 г
Ацетон или этиловый спирт, 80—100 мл

Приборы

Ампулы
Колбы конические емкостью 50 мл
Стаканы емкостью 250 мл
Фарфоровая чашка емкостью 500 мл
Чашки Петри
Микробюретка емкостью 5 мл
Пипетка градуированная емкостью 3 мл

Проведение опыта

В каждую ампулу загружают заданное количество инициатора (с точностью до 0,0002 г) и по 4 г смеси мономеров заданного состава (см. Примечание 1).

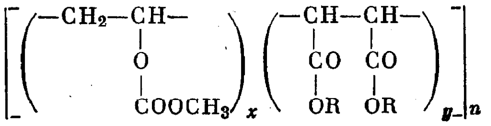
После запаивания содержимое ампул тщательно перемешивают и ампулы помещают в термостат с заданной температурой. По окончании сополимеризации охлажденные ампулы вскрывают, сополимеры растворяют в ацетоне или спирте (если вязкость сополимера мала, осаждение проводят без добавки растворителя) и осаждают в кипящую дистиллированную воду, налитую в фарфоровую чашку. Осажденный сополимер переносят в стакан с горячей (50—60° С) дистиллированной водой, промывают, а затем сушат в предварительно взвешенной чашке Петри сначала на воздухе, а затем в термостате при 40—50° С или в вакуум-шкафу при 20—30° С до постоянной массы. В высушенном сополимере определяют содержание звеньев винилацетата или моноэфира и рассчитывают состав сополимеров.

Примечания. 1. При проведении сополимеризации с одним соотношением мономеров (влияние продолжительности процесса) в колбе готовят раствор инициатора в мономерах для всех ампул (с небольшим избытком) и в ампулы загружают полученную смесь.

2. Монобензил- и моноциклогексилмалеинаты при большом содержании в реакционной смеси растворяются в винилацетате лишь при нагревании. Поэтому при использовании их в качестве сомономеров и в задании с одним соотношением мономеров их отвешивают в каждую ампулу.

Работа № 98

Получение сополимеров винилацетата и диэфиров малеиновой кислоты



Задание и форму записи результатов см. в Работе № 97.

Реактивы

Винилацетат, 12—15 *г*
Диэфир, 3—6 *г*
Перекись бензоила или ДАК, 0,05—0,08 *г*
Спирт или ацетон, 80—100 *мл*
Петролейный эфир или гексан, 600—700*мл*

Приборы

Ампулы
Колбы конические емкостью 50 *мл*
Стаканы емкостью 250 *мл*
Чашки Петри
Микробюретка емкостью 5 *мл*
Пипетка градуированная емкостью 3 *мл*

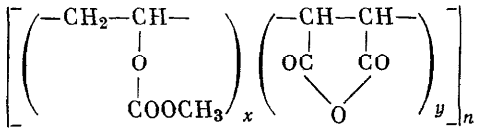
Проведение опыта

В каждую ампулу загружают навеску инициатора (с точностью до 0,0002 *г*) и по 4 *г* смеси мономеров заданного состава (см. Примечание 1 к Работе № 97). После запаивания содержимое ампул тщательно перемешивают и ампулы помещают в термостат с заданной температурой.

По окончании сополимеризации охлажденные ампулы вскрывают, сополимер растворяют в ацетоне или спирте и осаждают в петролейный эфир или гексан. Если вязкость сополимера мала, осаждение проводят без добавки растворителя. По мере осаждения сополимер переносят в стакан с осадителем, промывают и сушат в предварительно взвешенных чашках Петри сначала на воздухе, а затем в термостате при 40—50° С или в вакуум-шкафу при 20—30° С до постоянной массы. Состав сополимеров определяют по содержанию винилацетатных звеньев или спиртовых групп диэфира по методу Цейзеля или Фибока.

Работа № 99

Получение сополимеров винилацетата и малеинового ангидрида



Задание

1. Провести сополимеризацию винилацетата (ВА) и малеинового ангидрида (МА) при 65° С в присутствии 0,5 вес. % или при 75° С в присутствии 0,3 вес. % (от мономеров) ПБ или ДАК в условиях одного из следующих вариантов:

1) мольное отношение мономеров в исходной смеси МА : ВА = = 3 : 97; 5 : 95; 10 : 90 и 15 : 85; продолжительность сополимеризации 3 *ч*;

2) мольное отношение мономеров в исходной смеси МА : ВА = = 3 : 97; 5 : 95 или 10 : 90; продолжительность сополимеризации 1, 2, 3 и 4 *ч*.

Задание п. 2—4, а также форму записи результатов см. в Работе № 97.

Реактивы

Винилацетат, 12—15 *г*
Малеиновый ангидрид, 3—6 *г*
Перекись бензоила или ДАК, 0,05—0,08 *г*
Этилацетат или ацетон, 80—100 *мл*
Петролейный эфир или гексан, 600—700 *мл*

Приборы

Ампулы
Колбы конические емкостью 50 *мл*
Стаканы емкостью 250 *мл*
Чашки Петри
Микробюретка емкостью 5 *мл*

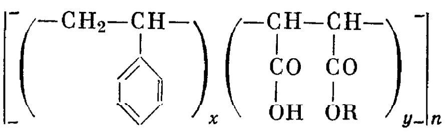
Проведение опыта

В каждую ампулу загружают навеску инициатора (с точностью до 0,0002 *г*) и по 4 *г* смеси мономеров заданного состава (см. Примечание 1 к Работе № 97). После запаивания содержимое ампул тщательно перемешивают и ампулы помещают в термостат при заданной температуре.

По окончании сополимеризации охлажденные ампулы вскрывают, сополимер растворяют в этилацетате или ацетоне и осаждают в стакане в петролейный эфир или гексан. Если вязкость сополимера незначительна, осаждение проводят без добавки растворителя. По мере осаждения сополимер переносят в стакан с чистым осадителем, промывают и сушат в предварительно взвешенных чашках Петри в вакуум-эксикаторе при комнатной температуре. В высушенном сополимере определяют содержание звеньев малеинового ангидрида или винилацетата и рассчитывают состав сополимеров.

Работа № 100

Получение сополимеров стирола и моноэфиров малеиновой кислоты



Задание и форму записи результатов см. в Работе № 97.

Реактивы

Стирол, 12—15 *г*
Моноэфир, 3—6 *г*
Перекись бензоила или ДАК, 0,05—0,08 *г*
Диоксан, бензол или дихлорэтан, 80—100 *мл*
Петролейный эфир или гексан, 600—700 *мл*

Приборы

Ампулы
Колбы конические емкостью 50 *мл*
Стаканы емкостью 250 *мл*
Чашка фарфоровая емкостью 500 *мл*
Чашки Петри
Микробюретки емкостью 3 и 5 *мл*

Проведение опыта

В каждую ампулу загружают навеску инициатора (с точностью до 0,0002 *г*) и по 4 *г* смеси мономеров заданного состава (см. Примечание 1 к Работе № 97). После запаивания содержимое ампул

тщательно перемешивают и ампулы помещают в термостат с заданной температурой.

По окончании сополимеризации охлажденные ампулы вскрывают, сополимер растворяют в диоксане и осаждают в кипящую дистиллированную воду, налитую в фарфоровую чашку. Если сополимеры растворяют в бензоле или дихлорэтане, то осаждение проводят в петролейный эфир или гексан. В том случае, когда вязкость полученного сополимера мала, сополимер осаждают без добавки растворителя.

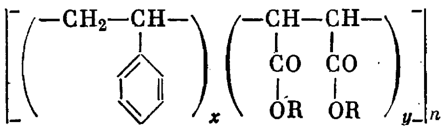
По мере осаждения сополимер переносят в стакан с чистым осадителем, промывают и сушат в предварительно взвешенных чашках Петри сначала на воздухе, а затем в термостате при 40—50° С или в вакуум-шкафу при 20—30° С до постоянной массы.

Состав сополимеров определяют титрованием карбоксильных групп моноэфира или по содержанию углерода.

Примечание. Моноциклогексил- и монобензилмалеинаты при большом содержании в реакционной смеси растворяются в стироле при нагревании. Поэтому и в случае применения их в качестве сомономеров в задании с одним соотношением мономеров их отвешивают в каждую ампулу.

Работа № 101

Получение сополимеров стирола и диэфиров малеиновой кислоты



Задание и форму записи результатов см. в Работе № 97.

Реактивы

Стирол, 12—15 *г*
Диэфир, 3—6 *г*
Перекись бензоила или ДАК, 0,05—0,08 *г*
Диоксан, бензол или дихлорэтан, 80—100 *мл*
Петролейный эфир или гексан, 600—700 *мл*

Приборы

Ампулы
Колбы конические емкостью 50 *мл*
Стаканы емкостью 250 *мл*
Чашки Петри
Микробюретки емкостью 5 *мл*
Пипетка градуированная емкостью 3 *мл*

Проведение опыта

В каждую ампулу загружают навеску инициатора (с точностью до 0,0002 *г*) и по 4 *г* смеси мономеров заданного состава (см. Примечание 1 к Работе № 97). После запаивания содержимое ампул тщательно перемешивают и ампулы помещают в термостат с заданной температурой.

По окончании сополимеризации охлажденные ампулы вскрывают, сополимер растворяют в бензоле или дихлорэтане и осаждают в петролейный эфир или гексан. Если сополимер растворяют в диоксане,

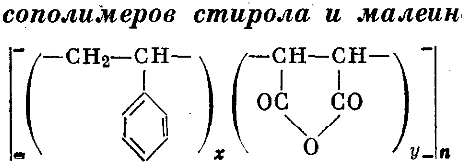
осаждение проводят в кипящую дистиллированную воду. В том случае, когда вязкость сополимера незначительна, сополимер осаждают без добавки растворителя.

По мере осаждения сополимер переносят в стакан с чистым осадителем, промывают и сушат в предварительно взвешенных чашках Петру сначала на воздухе, а затем в термостате при 40—50° С или в вакуум-шкафу при 20—30° С до постоянной массы.

Состав сополимера можно определить методом омыления, по методу Цейзеля или Фибока, а также по содержанию углерода.

Работа № 102

Получение сополимеров стирола и малеинового ангидрида



Задание

1. Провести сополимеризацию стирола (СТ) и малеинового ангидрида (МА) при 75° С в присутствии 0,3 вес. % или при 65° С в присутствии 0,5 вес. % (от мономеров) ПБ или ДАК в условиях одного из следующих вариантов:

1) мольное отношение мономеров в исходной смеси МА : СТ = = 5 : 95; 10 : 90; 15 : 85 и 25 : 75; продолжительность сополимеризации 3 *ч*;

2) мольное отношение мономеров в исходной смеси МА : СТ = = 5 : 95; 10 : 90 или 15 : 85; продолжительность сополимеризации 1, 2, 3 и 4 *ч*.

Задание п. 2—4, *а также форму записи результатов см.* в Работе № 97.

Реактивы

Стирол, 12—15 *г*
Малеиновый ангидрид, 2—3 *г*
Перекись бензоила или ДАК, 0,05—0,08 *г*
Бензол или дихлорэтан, 80—100 *мл*
Петролейный эфир или гексан, 600—700 *мл*
Толуол, 150 *мл*

Приборы

Ампулы
Колбы конические емкостью 50 *мл*
Стаканы емкостью 250 *мл*
Воронки
Чашки Петри
Микробюретка емкостью 5 *мл*

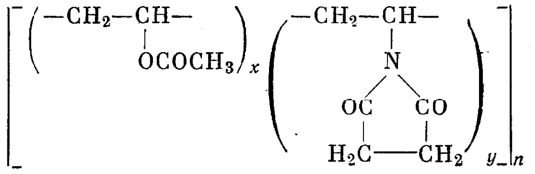
Проведение опыта

В каждую ампулу загружают навеску инициатора (с точностью до 0,0002 *г*) и по 4 *г* смеси мономеров заданного состава (см. Примечание 1 к Работе № 97). После запаивания содержимое ампул тщательно перемешивают и ампулы помещают в термостат с заданной температурой.

По окончании сополимеризации охлажденные ампулы вскрывают, их содержимое осаждают в петролейный эфир, полимер отфильтровывают на воронке, переносят в коническую колбу и обрабатывают горячим (60—80° С) толуолом в течение 20—30 *мин* для растворения гомополимера стирола. Нерастворимый в толуоле сополимер отфильтровывают на воронке с бумажным фильтром и переосаждают из бензола или дихлорэтана в петролейный эфир или гексан. Отделенный сополимер переносят в чашку Петри и сушат в вакуум-шкафу при 20° С. Титрованием определяют содержание звеньев малеинового ангидрида и рассчитывают состав сополимера.

Работа № 103

Получение сополимера винилацетата и N-винилсукцинимида



Задание

1. Провести сополимеризацию винилацетата (ВА) и винилсукцинимида (ВСИ) при 65° С в присутствии 0,5 вес. % (от мономеров) ПБ в условиях одного из следующих вариантов:

1) мольное отношение мономеров в исходной смеси ВА : ВСИ = = 15 : 85; 25 : 75; 50 : 50 и 75 : 25; продолжительность сополимеризации 8 *ч*;

2) мольное отношение мономеров в исходной смеси ВА : ВСИ = = 75 : 25; продолжительность сополимеризации 1, 2, 4 и 6 *ч*.

5. Определить растворимость сополимеров в органических растворителях.

Задание п. 2—4, а также форму записи результатов см. в Работе № 97.

Реактивы

Винилацетат, 5—10 *г*
Винилсукцинимид 5—10 *г*
Перекись бензоила, 0,5 вес. % (от мономеров)
Дихлорэтан, 90 *мл*

Приборы

Ампулы
Стаканы емкостью 150—300 *мл*
Колбы плоскодонные емкостью 100—150 *мл*
Капиллярная воронка

Проведение опыта

Предварительно готовят раствор необходимых количеств инициатора и винилсукцинимида в винилацетате. Полученным раствором заполняют ампулы (не более чем на треть объема) из расчета загрузки в каждую ампулу по 3 *г* смеси мономеров. Ампулы запаивают, тща-

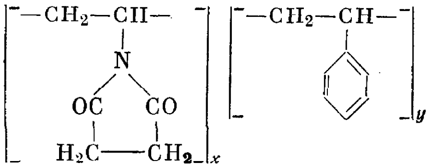
тельно перемешивают их содержимое и помещают в термостат, где выдерживают определенное время при заданной температуре.

По окончании сополимеризации ампулы извлекают из термостата, охлаждают на воздухе, осторожно вскрывают, добавляют 10—15 *мл* дихлорэтана и выделяют сополимер из раствора осаждением в кипящую дистиллированную воду. После этого сополимер сушат в термошкафу при 60° С до постоянной массы.

Определяют содержание азота в сополимере и рассчитывают его состав.

Работа № 104

Получение сополимера N-винилсукцинамида и стирола



Задание

1. Провести сополимеризацию винилсукцинимида (ВСИ) и стирола (СТ) при 65° С в течение 5 *ч* в присутствии 0,5 вес. % (от мономеров) ДАК при мольном соотношении мономеров в исходной смеси ВСИ : СТ = 5 : 95; 15 : 85; 50 : 50; 65 : 35.

2. Определить: а) выход сополимеров (в *г* и %); б) весовой и мольный состав сополимеров; в) теплостойкость сополимеров по Вика.

3. Результаты опытов свести в таблицу и построить графики зависимости выхода и состава сополимеров от состава исходной смеси.

Форму записи результатов см. в Работе № 97.

Реактивы	Приборы
Стирол, 18 *г*	Ампулы
Винилсукцинимид, 6 *г*	Стаканы емкостью 150—300 *мл*
ДАК, 0,5 вес. % (от мономера)	Колбы плоскодонные емкостью 100—150 *мл*
Дихлорэтан, 50—70 *мл*	

Проведение опыта

Предварительно готовят раствор необходимого количества инициатора и винилсукцинимида в стироле. Полученным раствором заполняют ампулы (не более чем на треть объема) из расчета загрузки в каждую из ампул по 3 *г* смеси мономеров. Ампулы запаивают, тщательно перемешивают их содержимое и помещают в термостат, где выдерживают определенное время при заданной температуре.

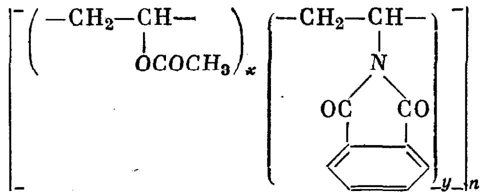
По окончании сополимеризации ампулы извлекают из термостата, охлаждают на воздухе, осторожно вскрывают, добавляют 5—10 *мл*

дихлорэтана, выделяют сополимер из раствора осаждением в кипящую дистиллированную воду, сушат сополимер в термошкафу при 60—70° С до постоянной массы.

Определяют содержание азота в сополимере и рассчитывают его состав.

Работа № 105

Получение сополимера винилацетата и N-винилфталамида



Задание

1. Провести сополимеризацию винилацетата (ВА) с винилфталимидом (ВФИ) в присутствии 0,5 вес. % (от мономеров) ПБ в условиях одного из следующих вариантов:

1) мольное отношение мономеров в исходной смеси ВФИ : ВА = = 5 : 95; 10 : 90; 15 : 85 и 20 : 80; температура 65° С; продолжительность сополимеризации 8 *ч*;

2) мольное отношение мономеров в исходной смеси ВФИ : ВА = = 15 : 85; температура 85° С; продолжительность сополимеризации 1, 3, 6 и 8 *ч*.

5. Определить растворимость сополимеров в органических растворителях.

Задание п. 2—4, а также форму записи результатов см. в Работе № 97.

Реактивы

Винилацетат, 6—12 *г*
Винилфталимид, 3—6 *г*
Перекись бензоила, 0,5 вес. % (от мономеров)
Метиленхлорид, 90 *мл*
Петролейный эфир, 500 *мл*

Приборы

Ампулы
Стаканы емкостью 150—300 *мл*
Колбы плоскодонные емкостью 100—150 *мл*
Капиллярная воронка

Проведение опыта

Предварительно готовят раствор необходимых количеств инициатора и винилфталимида в винилацетате. Полученным раствором заполняют ампулы (не более, чем на треть объема) из расчета загрузки в каждую ампулу по 3 *г* смеси мономеров. Ампулы запаивают, тщательно перемешивают их содержимое и помещают в термостат, где выдерживают определенное время при заданной температуре.

По окончании сополимеризации ампулы извлекают из термостата, охлаждают на воздухе, осторожно вскрывают, добавляют 10—15 *мл* метиленхлорида и выделяют сополимер из раствора осаждением в петролейный эфир. После двукратного переосаждения сополимер сушат в термошкафу при 60° С до постоянной массы.

Определяют содержание азота в сополимере и рассчитывают его состав.

Сополимеризация в растворе

Работа № 106

Получение сополимеров винилацетата и моноэфиров малеиновой кислоты

Задание

1. Провести сополимеризацию винилацетата (ВА) и одного из моноэфиров малеиновой кислоты (МЭ) при 75° С в растворе этилового спирта или диоксана, взятого в количестве 50 или 30 вес. % (от мономеров), в присутствии 1 вес. % (от мономеров) ПБ или ДАК в условиях одного из следующих вариантов:

1) мольное отношение мономеров в исходной смеси МЭ : ВА = 5: 95; 10 : 90; 15 : 85 и 25 : 75; продолжительность сополимеризации 4 *ч*;

2) мольное отношение мономеров в исходной смеси МЭ : ВА = 10 : 90; 15 : 85 или 25 : 75; продолжительность сополимеризации 2, 3, 4 и 5 *ч*.

Задание п. 2—4 см. в Работе № 97.

Форма записи результатов

Номер опыта	Загрузка							Температура, °С	Время, *ч* (*мин*)	Выход сополимера		Состав сополимера				Скорость сополимеризации, %/*мин*
	M_1		M_2		Инициатор		Растворитель, *г*					вес.%		мол. %		
	г	*моль*	*г*	*моль*	*г*	% (от мономера)				*г*	%	m_1	m_2	m_1	m_2	

Реактивы

Винилацетат, 12—15 *г*
Моноэфир, 4—6 *г*
Перекись бензоила или ДАК, 0,12 *г*
Этиловый спирт или диоксан, 90—120 *мл*

Приборы

Ампулы
Колбы конические емкостью 50 *мл*
Стаканы емкостью 250 *мл*
Чашки Петри
Микробюретка емкостью 5 *мл*
Мерная пипетка емкостью 5 *мл*

Проведение опыта

В каждую ампулу загружают навеску инициатора (с точностью до 0,0002 *г*), по 4 *г* смеси мономеров заданного состава и растворитель (см. Примечание). Ампулы после запаивания и тщательного перемешивания их содержимого помещают в термостат с заданной температурой.

По окончании сополимеризации охлажденные ампулы вскрывают, если необходимо, сополимер растворяют, и осаждают в горячую (50—60° С) дистиллированную воду. По мере осаждения сополимер переносят в стакан с горячей дистиллированной водой, промывают и сушат в предварительно взвешенных чашках Петри сначала на воздухе, а затем в термостате при 40—50° С или в вакуум-шкафу при 20—30° С до постоянной массы.

Определяют содержание звеньев моноэфира или винилацетата в сополимере и рассчитывают его состав.

Примечание. При проведении сополимеризации с одним соотношением мономеров (влияние продолжительности процесса) в колбе готовят раствор инициатора в смеси мономеров и растворителя для всех ампул (с небольшим избытком) и в ампулы загружают полученную смесь.

Работа № 107

Получение сополимеров винилацетата и диэфиров малеиновой кислоты

Задание

1. Провести сополимеризацию винилацетата (ВА) и одного из диэфиров малеиновой кислоты (ДЭ) при 75° С в растворе этилового спирта или бензола, взятого в количестве 50 или 30 вес. % (от мономеров) в присутствии 1 вес. % (от мономеров) ПБ или ДАК в условиях одного из следующих вариантов:

1) мольное отношение мономеров в исходной смеси ДЭ : ВА = 10 : 90; 15 : 85; 20 : 80 и 30 : 70; продолжительность сополимеризации 4 *ч*;

2) мольное отношение мономеров в исходной смеси ДЭ : ВА = 10 : 90; 20 : 80 или 30 : 70; продолжительность сополимеризации 2, 3, 4 и 5 *ч*.

Задание п. 2—4 см. в Работе № 97, форму записи результатов — в Работе № 106.

Реактивы

Винилацетат, 12—15 *г*
Диэфир, 6—10 *г*
Перекись бензоила или ДАК, 0,12—0,15 *г*
Этиловый спирт или бензол, 100—120 *мл*
Петролейный эфир, 600—800 *мл*

Приборы

Ампулы
Колбы конические емкостью 50 *мл*
Стаканы емкостью 250 *мл*
Чашки Петри
Микробюретки емкостью 5 *мл*
Пипетка мерная емкостью 5 *мл*

Проведение опыта

В каждую ампулу загружают навеску инициатора (с точностью до 0,0002 *г*), по 4 *г* смеси мономеров заданного состава и растворитель (см. Примечание к Работе № 106). Ампулы после запаивания и тщательного перемешивания их содержимого помещают в термостат с заданной температурой.

По окончании сополимеризации охлажденные ампулы вскрывают, если необходимо, сополимер растворяют и затем осаждают в петролейный эфир или гексан. По мере осаждения сополимер переносят в стаканы с чистым осадителем, промывают осадителем, отделяют и сушат в предварительно взвешенных чашках Петри сначала на воздухе, а затем в термостате при 40—50° С или в вакуум-шкафу при 20—30° С до постоянной массы.

В высушенных сополимерах определяют содержание звеньев диэфира или винилацетата и рассчитывают состав сополимеров.

Работа № 108

Получение сополимеров стирола и моноэфиров малеиновой кислоты

Задание

1. Провести сополимеризацию стирола (СТ) и одного из моноэфиров малеиновой кислоты (МЭ) при 75° С в растворе бензола или дихлорэтана, взятого в количестве 50 или 30 вес. % (от мономеров), в присутствии 1 вес. % (от мономеров) ПБ или ДАК в условиях одного из следующих вариантов:

1) мольное отношение мономеров в исходной смеси МЭ : СТ = = 5 : 95; 10 : 90; 15 : 85 и 25 : 75; продолжительность сополимеризации 4 *ч*;

2) мольное отношение мономеров в исходной смеси МЭ : СТ = = 10 : 90; 15 : 85 или 25 : 75; продолжительность сополимеризации 2, 3, 4 и 5 *ч*.

Задание п. 2—4 см. в Работе № 97, форму записи результатов — в Работе № 106.

Реактивы

Стирол, 12—15 *г*
Моноэфир, 4—6 *г*
Перекись бензоила или ДАК, 0,12—0,15 *г*
Бензол или дихлорэтан, 90—120 *мл*
Петролейный эфир или гексан, 500—700 *мл*

Приборы

Ампулы
Колбы конические емкостью 50 *мл*
Стаканы емкостью 250 *мл*
Чашки Петри
Микробюретка емкостью 5 *мл*
Пипетка мерная емкостью 5 *мл*

Проведение опыта

В каждую ампулу загружают навеску инициатора (с точностью до 0,0002 *г*), по 4 *г* смеси мономеров заданного состава и растворитель (см. Примечание к Работе № 106). Ампулы после запаивания и

тщательного перемешивания содержимого помещают в термостат с заданной температурой.

По окончании сополимеризации охлажденные ампулы вскрывают, сополимеры растворяют и осаждают в петролейный эфир или гексан (можно осаждать в кипящую воду). Если вязкость растворов незначительна, осаждение проводят без добавки растворителя.

Промытые осадителем сополимеры сушат в предварительно взвешенных чашках Петри сначала на воздухе, а затем в термостате при 40—50° С или в вакуум-шкафу при 20—30° С до постоянной массы. В высушенных сополимерах определяют содержание звеньев моноэфира или содержание углерода и рассчитывают состав сополимеров.

Работа № 109

Получение сополимеров стирола и диэфиров малеиновой кислоты

Задание

1. Провести сополимеризацию (СТ) и одного из диэфиров малеиновой кислоты (ДЭ) при 70° С в растворе бензола или дихлорэтана, взятого в количестве 50 или 30 вес. % (от мономеров), в присутствии 1 вес. % (от мономеров) ПБ или ДАК в условиях одного из следующих вариантов:

1) мольное отношение мономеров в исходной смеси ДЭ : СТ = = 10 : 90; 15 : 85; 20 : 80 и 30 : 70; продолжительность сополимеризации 4 *ч*;

2) мольное отношение мономеров в исходной смеси ДЭ : СТ = = 10 : 90; 15 : 85 или 25 : 75; продолжительность сополимеризации 2, 3, 4 и 5 *ч*.

Задание п. 2—4 см. в Работе № 97, форму записи результатов — в Работе № 106.

Реактивы

Стирол, 12—15 *г*
Диэфир, 6—10 *г*
Перекись бензоила или ДАК, 0,12—0,15 *г*
Бензол или дихлорэтан, 100—120 *мл*
Петролейный эфир или гексан, 600—800 *мл*

Приборы

Ампулы
Колбы конические емкостью 50 *мл*
Стаканы емкостью 250 *мл*
Чашка Петри
Микробюретка емкостью 3 и 5 *мл*
Пипетка мерная емкостью 5 *мл*

Проведение опыта

В каждую ампулу загружают навеску инициатора (с точностью до 0,0002 *г*) по 4 *г* смеси мономеров заданного состава и растворитель (см. Примечание к Работе № 106). Ампулы после запаивания и тщательного перемешивания их содержимого помещают в термостат с заданной температурой.

По окончании сополимеризации охлажденные ампулы вскрывают, сополимер растворяют и осаждают в петролейный эфир или гексан. Если вязкость растворов незначительна, осаждение проводят без добавки растворителя. Промытые осадителем сополимеры сушат в предварительно взвешенных чашках Петри сначала на воздухе, а затем в термостате при 40—50° С или в вакуум-шкафу при 20—30° С до постоянной массы. В высушенных сополимерах определяют содержание звеньев диэфира или содержание углерода и рассчитывают состав сополимеров.

Работа № 110

Получение сополимера стирола и малеинового ангидрида

Задание

1. Провести сополимеризацию стирола (СТ) и малеинового ангидрида (МА) при 100° С в растворе циклогексанона (концентрация мономеров в растворителе 20 вес. %) в присутствии 1 вес. % (от мономеров) ПБ в условиях одного из следующих вариантов:

1) мольное отношение мономеров в исходной смеси МА : СТ = = 10 : 90; 30 : 70; 50 : 50 и 60 : 40; продолжительности сополимеризации 3 *ч*;

2) мольное отношение мономеров в исходной смеси МА : СТ = = 50 : 50; продолжительность сополимеризации 40, 60, 120 и 180 *мин*.

2. Определить: *а*) выход сополимеров (в *г* и %); *б* — весовой и мольный состав сополимеров; *в*) растворимость сополимеров в воде, бензоле, хлороформе, ацетоне, пиридине, этилацетате и петролейном эфире; *г*) вязкость 1%-ного раствора сополимера в циклогексаноне при 20° С.

3. Установить влияние состава исходной смеси или продолжительности сополимеризации на выход и состав сополимеров, а также влияние продолжительности сополимеризации на вязкость сополимера.

Результаты опытов свести в таблицу и построить графики зависимости выхода и состава сополимеров от состава исходной смеси или продолжительности сополимеризации, а также вязкости сополимеров от продолжительности процесса.

Форму записи результатов см. в Работе № 106.

Реактивы

Стирол, 5 *г*
Малеиновый ангидрид } По заданию
Циклогексанон } По заданию
Перекись бензоила } По заданию
Петролейный эфир, 150 *мл*
Толуол, 50 *мл*

Приборы

Ампулы емкостью 10—12 *мл*
Колба плоскодонная с пришлифованной пробкой, емкостью 150 *мл*
Стаканы емкостью 150—200 *мл*
Воронки
Колбы плоскодонные емкостью 100 *мл*
Чашка Петри или часовые стекла
Микробюретка емкостью 10 *мл*
Бюретка емкостью 25 *мл*

Проведение опыта

В плоскодонной колбе с пришлифованной пробкой приготовляют 20% раствор мономеров в циклогексаноне и в нем же растворяют заданное количество перекиси бензоила. Раствор из микробюретки дозируют в ампулы, которые охлаждают (сухой лед с ацетоном), продувают азотом (или аргоном), запаивают и устанавливают в термостат с заданной температурой.

По окончании сополимеризации ампулы вынимают, охлаждают для прекращения реакции и вскрывают. Содержимое ампул осаждают в петролейный эфир, полимер отфильтровывают на воронке, переносят в плоскодонную колбу и обрабатывают 10—15 *мл* горячего (60—80° С) толуола в течение 20—30 *мин* для растворения гомополимера стирола. Нерастворимый в толуоле сополимер отфильтровывают на воронке с бумажным фильтром и переосаждают из циклогексанона в петролейный эфир. Отделенный сополимер переносят в чашку Петри или на часовое стекло и сушат при 20° С в вакуум-шкафу.

Определяют содержание групп малеинового ангидрида в сополимере и рассчитывают его состав.

Работа № 111

Получение сополимера винилацетата и N-винилсукцинимида

Задание

1. Провести сополимеризацию винилацетата и винилсукцинимида в присутствии 0,5 вес. % (от мономеров) ПБ при 65° С и мольном отношении мономеров в исходной смеси 50 : 50 в условиях одного из следующих вариантов:

1) растворители — этиловый спирт и дихлорэтан; весовое отношение мономеры: растворитель = 1 : 2; продолжительность сополимеризации 1, 2, 3 и 5 *ч*;

2) растворитель — дихлорэтан, весовое отношение мономеры : растворитель = 1 : 3; 1 : 2; 1 : 1 и 2 : 1; продолжительность сополимеризации 3 *ч*.

2. Определить: а) выход сополимеров (в *г* и %); б) весовой и мольный состав сополимеров.

3. Установить влияние на выход сополимеров природы растворителя (этиловый спирт и дихлорэтан), продолжительности сополимеризации или количества растворителя.

4. Результаты опытов свести в таблицу и построить графики зависимости выхода сополимера от переменного фактора.

Форма записи результатов приведена в Работе № 106.

Реактивы		Приборы
Винилацетат, 3 *г*		Ампулы
Винилсукцинимид, 6 *г*		Стаканы емкостью 150—300 *мл*
Перекись бензоила	По заданию	Колбы плоскодонные емкостью 150—250 *мл*
Этиловый спирт или дихлорэтан	По заданию	Капиллярная воронка
		Микробюретка, емкостью 3—5 *мл*
		Чашки Петри

Проведение опыта

Предварительно готовят раствор необходимого количества винилсукцинимида и перекиси бензоила в растворителе. Затем через капиллярную воронку в ампулы вливают из микробюретки необходимое количество винилацетата и приготовленный раствор, заполняя ампулы не более чем на половину объема. Ампулы запаивают, тщательно перемешивают их содержимое и помещают в термостат с заданной температурой на определенное время.

По окончании сополимеризации ампулы извлекают из термостата, охлаждают на воздухе, вскрывают и выделяют сополимер осаждением в кипящую дистиллированную воду. При этом сополимер выделяется в виде тонких пленок, которые промывают и сушат в термошкафу при 60° С.

Работа № 112

Получение сополимера винилацетата и N-винилфталимида

Задание

1. Провести сополимеризацию винилацетата и винилфталимида в растворе метилового спирта и бензола (весовое отношение мономеры : растворитель = 1 : 2) при 65° С и мольном отношении мономеров в исходной смеси 50 : 50 в присутствии 0,5 вес. % (от мономеров) ПБ в течение 2, 4, 6 и 8 *ч*.

2. Определить: а) выход сополимеров (в *г* и %); б) весовой и мольный состав сополимеров.

3. Установить влияние природы растворителя и продолжительности сополимеризации на выход сополимеров.

4. Результаты опытов свести в таблицу и построить графики зависимости выхода сополимеров от продолжительности сополимеризации.

Форму записи результатов см. в Работе № 106.

Реактивы		Приборы
Винилацетат, 3 *г*		Ампулы
Винилфталимид, 7 *г*		Стаканы емкостью 150—300 *мл*
Перекись бензоила	По заданию	Колбы плоскодонные, емкостью 150 *мл*
Метиловый спирт или бензол	По заданию	Капельная воронка
Метиленхлорид, 15—20 *мл*		Микробюретка на 3—5 *мл*
Петролейный эфир, 150—200 *мл*		

Проведение опыта

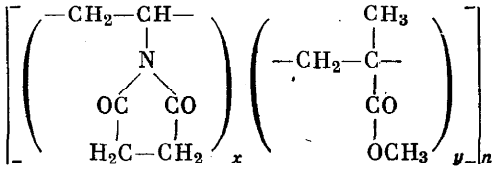
Предварительно готовят раствор необходимого количества винилфталимида и перекиси бензоила в растворителе из расчета загрузки в каждую из ампул не более 3 *г* смеси мономеров и 6 *г* растворителя. После этого через капиллярную воронку в ампулы вливают из микробюретки необходимое количество винилацетата и приготовленный раствор. Ампулы запаивают, тщательно перемешивают их содержимое и помещают в термостат, где выдерживают определенное время при заданной температуре.

По истечении указанного времени ампулы извлекают из термостата, охлаждают на воздухе, вскрывают и выделяют сополимер осаждением раствора в петролейный эфир. В случае необходимости содержимое ампул перед осаждением разбавляют 5—7 *мл* растворителя. После двукратного переосаждения сополимера из раствора в метиленхлориде сополимер сушат в термошкафу при 60° С.

Определяют содержание азота в сополимере и рассчитывают его состав.

Работа № 113

Получение сополимера N-винилсукцинимида и метилметакрилата



Задание

1. Провести сополимеризацию винилсукцинимида (ВСИ) и метилметакрилата (ММА) в растворе дихлорэтана и хлороформа (весовое отношение мономеры : растворитель = 1 : 2) при 80° С и мольном отношении ВСИ : ММА = 20 : 80 в присутствии 0,5 вес. % (от мономеров) ПБ в течение 2, 4, 6 и 8 *ч*.

2. Определить: а) выход сополимеров (в *г* и %); б) весовой и мольный состав сополимеров; в) теплостойкость сополимеров по Вика.

3. Установить влияние природы растворителя и продолжительности сополимеризации на выход сополимеров.

4. Результаты опытов свести в таблицу и построить графики зависимости выхода сополимеров от продолжительности сополимеризации.

Форму записи результатов см. в Работе № 106.

Реактивы

Винилсукцинимид, 2,5 *г*
Метилметакрилат, 7,3 *г*
Перекись бензоила } По заданию
Дихлорэтан или хлороформ } По заданию

Приборы

Ампулы
Стаканы емкостью 150—300 *мл*
Колбы плоскодонные емкостью 150 *мл*
Микробюретка емкостью 3 *мл*
Капиллярная воронка

Проведение опыта

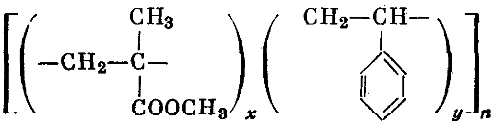
Предварительно в колбе готовят раствор винилсукцинимида и перекиси бензоила в необходимом растворителе (из расчета загрузки в каждую из ампул около 3 *г* смеси мономеров и 6 *г* растворителя). После этого из микробюретки через капиллярную воронку в ампулы приливают необходимое количество винилацетата и приготовленный раствор.

Ампулы запаивают, тщательно перемешивают их содержимое и помещают в термостат, где выдерживают определенное время при 80° С. По окончании сополимеризации ампулы извлекают из термостата, охлаждают на воздухе, осторожно вскрывают и выделяют сополимер осаждением раствора в кипящую воду. Сополимер после удаления растворителя выделяют в виде тонких пористых пленок или волокон, промывают и сушат в термошкафу при 60—70° С до постоянной массы.

Определяют содержание азота в сополимере и рассчитывают его состав.

Работа № 114

Получение сополимера стирола и метилметакрилата



Задание

1. Провести сополимеризацию стирола (СТ) и метилметакрилата (ММА) в растворе толуола (100 вес. % от мономеров) при 70° С и мольном отношении мономеров в исходной смеси СТ : ММА = = 30 : 70; 50 : 50 или 70 : 30 в присутствии 0,4 вес. % ПБ (от мономеров) в течение 2, 4, 6 и 8 *ч*.

2. Определить: а) выход сополимеров (в *г* и %); б) весовой и мольный состав сополимеров; в) фракционный состав сополимеров.

3. Определить относительную вязкость 1% растворов в толуоле сополимеров, полученных при одном составе исходной смеси.

4. Результаты опытов свести в таблицу и построить графики зависимостей выхода и состава сополимеров от состава исходной смеси и продолжительности сополимеризации, относительной вязкости 1% растворов сополимеров в толуоле от продолжительности реакции.

Форму записи результатов см. в Работе № 106.

Реактивы

Стирол, 5 *г*
Метилметакрилат } По заданию
Перекись бензоила } По заданию
Толуол
Метиловый или этиловый спирт, 150 *м*

Приборы

Ампулы
Микробюретка емкостью 10 *мл*
Колбы с пришлифованными пробками емкостью 50—100 *мл*
Воронки
Стаканы емкостью 200 *мл*
Чашки Петри или часовые стекла
Вискозиметр Оствальда

Проведение опыта

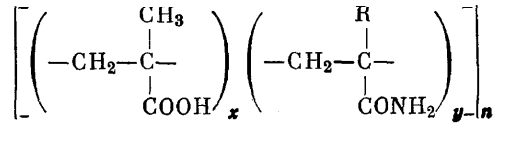
В колбе с пришлифованной пробкой готовят смесь стирола, метилметакрилата, толуола и перекиси бензоила (около 20 *мл*) и дозируют с помощью микробюретки по 5 *мл* смеси в каждую ампулу (не более половины объема). После охлаждения ампулы вакуумируют, и помещают в термостат с температурой 70° С на определенное время.

По окончании сополимеризации ампулы вынимают, охлаждают и осторожно вскрывают. Содержимое ампул выливают в стакан с осадителем. Если вязкость реакционной массы велика, то содержимое перед осаждением разбавляют толуолом. Осажденный сополимер промывают на предварительно взвешенном бумажном фильтре осадителем, переносят с фильтром на чашку Петри и сушат в термостате при 50—60° С до постоянной массы.

Анализ сополимера стирола и метилметакрилата можно осуществить методом фракционирования по составу. При этом проводят дробное осаждение продукта сополимеризации (см. стр. 177) в сочетании с определением элементарного состава полученных фракций. Состав сополимера рассчитывают по содержанию углерода.

Работа № 115

Получение сополимера метакриловой кислоты с акриламидом и метакриламидом



где R = H или CH_3

Задание

1. Провести сополимеризацию метакриловой кислоты (МАК) с акриламидом (АА) или метакриламидом (МАА) в водном растворе при суммарной концентрации мономеров в воде 10 вес. % в присутствии 1 вес. % (от мономеров) персульфата калия в течение 2, 4, 6, 8 и 10 *ч*:

1) мольное отношение мономеров в исходной смеси МАК : АА = = 10 : 90; 25 : 75 или 60 : 40; температура 65° С;

2) мольное отношение мономеров в исходной смеси МАК : МАА = = 5 : 95; 20 : 80 или 60 : 40; температура 60° С.

2. Определить: а) выход сополимеров (в *г* и %); б) весовой и мольный состав сополимеров; в) вязкость 1 % растворов сополимеров в воде.

3. Установить влияние продолжительности реакции на выход, состав и относительную вязкость сополимеров.

4. Результаты опытов свести в таблицу и построить графики зависимости выхода и состава сополимеров от продолжительности сополимеризации.

Форму записи результатов см. в Работе № 106.

Реактивы

Метакриловая кислота, 10 г
Амид, Дистиллированная вода, Персульфат калия — По заданию
Ацетон, 250 мл

Приборы

Трехгорлая колба емкостью 250 мл
Обратный холодильник
Мешалка, термометр
Стаканы емкостью 200 мл
Воронки
Чашка Петри или часовое стекло
Вискозиметр Оствальда
Плоскодонная колба
Пипетка градуированная емкостью 20 мл

Проведение опыта

В трехгорлую колбу с мешалкой помещают мономеры в виде 10% водных растворов и добавляют водный раствор персульфата калия. Колбу продувают азотом и весь процесс далее идет под током азота.

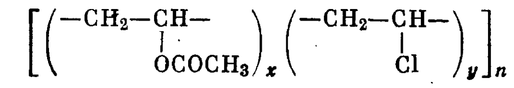
Повышают температуру при перемешивании до заданной и отбирают пробы через 2, 4, 6, 8 и 10 ч после начала реакции. Взятую пипеткой пробу (точно 20 мл) выливают в стакан с ацетоном (60—80 мл), при этом сополимер выпадает в осадок в виде волокон.

Полимер на фильтре промывают новой порцией ацетона и сушат до постоянной массы в вакуум-шкафу при 20—30° С. Хорошо высушенный продукт анализируют на содержание азота и рассчитывают состав сополимера.

Сополимеризация в эмульсии

Работа № 116

Получение сополимера винилацетата и винилхлорида



Ниже приведена рецептура для получения сополимера винилацетата и винилхлорида (в вес. ч.):

Мономер (суммарное количество)	100
Дистиллированная вода	200
Персульфат аммония (ПА)	0,5
Бисульфит натрия (БН)	0,2
Эмульгатор МК *	10

* Натриевая соль мепазинсульфокислоты $C_nH_{2n+1}SO_3Na$.

Задание

1. Провести сополимеризацию винилацетата (ВА) и винилхлорида (ВХ) по приведенной выше рецептуре в условиях одного из следующих вариантов:

1) мольное отношение мономеров в исходной смеси ВА : ВХ = = 60 : 40; 40 : 60 или 20 : 80; температура 40° С; продолжительность сополимеризации 1, 2, 4 и 6 *ч*;

2) мольное отношение мономеров в исходной смеси ВА : ВХ = = 80 : 20; 60 : 40; 50 : 50 и 40 : 60; температура 40° С; продолжительность сополимеризации 4 *ч*;

3) мольное отношение мономеров в исходной смеси ВА : ВХ = = 60 : 40; 40 : 60 или 20 : 80; температура 20, 40, 50 и 60° С, продолжительность сополимеризации 4 *ч*.

2. Определить: а) выход сополимеров (в *г* и %); б) весовой и мольный состав сополимеров; в) растворимость сополимеров в воде, ацетоне, диоксане, дихлорэтане, спирте, бензоле, этилацетате и петролейном эфире.

3. Установить влияние на выход и состав сополимеров продолжительности сополимеризации, состава исходной смеси и температуры.

4. Результаты опытов свести в таблицу и построить графики зависимости выхода и состава сополимеров от переменного фактора.

Форма записи результатов

Номер опыта	Загрузка												Температура, °С	Выход сополимера		Состав сополимера			
	Винилацетат			Винилхлорид			ПА		БН		Эмульгатор					ВА		ВХ	
	г	*моль*	*моль/л*	*г*	*моль*	*моль/л*	*г*	*моль/л*	*г*	*моль/л*	*г*	% (от H_2O)		*г*	%	*г*	*мол.* %	*г*	*мол.* %

Реактивы

Винилацетат, 4 *г*
Винилхлорид, Инициаторы, Эмульгатор МК, Дистиллированная вода — по заданию
Сульфат аммония (10 % водный раствор), 40 *мл*

Приборы

Ампулы толстостенные емкостью 12—15 *мл*
Стаканы емкостью 300 *мл*
Воронки
Плоскодонные колбы
Чашки Петри или часовые стекла
Микробюретка емкостью 5 *мл*

Проведение опыта

В стеклянную ампулу загружают предварительно приготовленные водные растворы эмульгатора и инициаторов и затем из микробюретки подают винилацетат. Смесь охлаждают при температуре ниже —14° С, опуская ампулы в сосуд Дьюара с охлаждающей смесью. Винилхлорид, предварительно отмеренный конденсацией в градуированный сосуд, заливают в охлажденную ампулу. Ампулы заполняют

азотом, запаивают и после перемешивания их содержимого помещают в термостате с заданной температурой. Через 15—20 *мин* ампулы встряхивают.

По окончании сополимеризации ампулы вынимают, охлаждают смесью воды со льдом и вскрывают. Реакционную смесь переносят в стакан, разбавляют равным количеством воды и нагревают на закрытой плитке до 85° С. При этой температуре эмульсию разрушают добавлением 10% сульфата аммония при энергичном перемешивании. Сополимер выпадает в виде порошка, его кипятят еще 10—20 *мин* для укрупнения и переносят на фильтр. Продукт отмывают теплой дистиллированной водой (до отсутствия осадка при испарении на часовом стекле) и сушат в термостате при 30—40° С до постоянной массы.

Состав сополимера определяют по содержанию винилацетатных звеньев.

Работа № 117

Получение сополимера метилакрилата и винилхлорида

$$\left[\left(-CH_2-\underset{\substack{|\\ COOCH_3}}{CH}-\right)_x\left(-CH_2-\underset{\substack{|\\ Cl}}{CH}-\right)_y\right]_n$$

Ниже приведена рецептура для получения сополимера метилакрилата и винилхлорида (в вес. %):

Мономеры (суммарное количество)	100
Дистиллированная вода	200
Персульфат аммония	0,6
Сульфанол	10
Фосфорная кислота, Едкий натр	до pH = 6,5—7

Задание

1. Провести сополимеризацию метилакрилата (МА) и винилхлорида (ВХ) по приведенной выше рецептуре в условиях одного из следующих вариантов:

1) мольное отношение мономеров в исходной смеси ВХ : МА = = 60 : 40; 40 : 60 или 20 : 80; температура 45° С; продолжительность сополимеризации 1, 2, 3 и 4 *ч*;

2) мольное отношение мономеров в исходной смеси ВХ : МА = = 60 : 40; 40 : 60 и 20 : 80; температура 45° С; продолжительность сополимеризации 3 *ч*;

3) мольное отношение мономеров в исходной смеси ВХ: МА = = 20 : 80; температура 30, 40 и 50° С; продолжительность 3 *ч*.

Задание п. 2—4, а также форму записи результатов см. в Работе № 116.

Реактивы

Метилакрилат, 4 *г*
Винилхлорид
Персульфат аммония
Сульфанол
Дистиллированная вода
} По заданию
Алюмо-калиевые квасцы (10% водный раствор) 10—20 *мл*

Приборы

Ампулы толстостенные емкостью 12—15 *мл*
Стаканы емкостью 200 *мл*
Воронки
Чашки Петри или часовые стекла
Микробюретка емкостью 5 *мл*

Проведение опыта

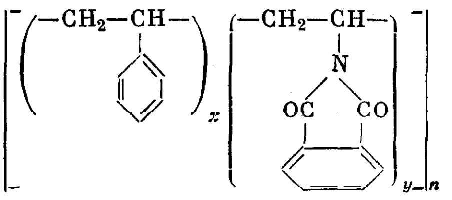
В ампулы загружают предварительно приготовленный водный раствор эмульгатора, инициатора и регулятора pH и затем из микробюретки подают точное количество метилакрилата. Смесь охлаждают при температуре ниже —14° С, опуская ампулу в сосуд Дьюара с охлаждающей смесью. Винилхлорид, предварительно отмеренный в градуированный сосуд, заливают в охлажденную ампулу. Ампулы заполняют азотом, запаивают и после тщательного перемешивания их содержимого (до образования устойчивой эмульсии) помещают в термостат с заданной температурой. Время от времени ампулы встряхивают.

По окончании реакции ампулы вынимают, охлаждают смесью воды со льдом и вскрывают. Реакционную смесь переносят в стакан, разбавляют равным количеством воды и нагревают на закрытой плитке в вытяжном шкафу до 75° С. При этой температуре разрушают эмульсию добавлением 10%-ного водного раствора алюмо-калиевых квасцов при энергичном перемешивании до выпадения порошка сополимера. Сополимер выдерживают при температуре 70—75° С в течение 20—30 *мин*, а затем промывают на фильтре теплой дистиллированной водой (30° С) до отсутствия в промывных водах ионов SO_4^{2-} и сушат в термостате до постоянной массы.

Состав сополимера рассчитывают по содержанию хлора в навеске сополимера, определяемому по методу Кариуса или микрометодом.

Работа № 118

Получение сополимера стирола и N-винилфталимида



Задание

1. Провести сополимеризацию стирола и винилфталимида при 40° С в течение 4 *ч* в условиях одного из следующих вариантов:

1) концентрация инициатора персульфата аммония 0,1; 0,3; 0,5 и 0,7 вес. % (*от мономеров*);

2) концентрация персульфата аммония 0,5 вес. % (от мономеров); концентрация — эмульгатора — сульфонола 0,3; 0,5; 1,0 и 1,5 вес.% (от количества водной фазы).

2. Определить: а) выход сополимера (в *г* и %); б) весовой и мольный состав сополимеров; в) характеристическую вязкость сополимеров в метиленхлориде при 20° С; г) теплостойкость сополимеров по Вика.

3. Установить влияние на выход и характеристическую вязкость сополимера концентрации инициатора и эмульгатора.

4. Результаты опытов свести в таблицу и построить графики зависимости выхода сополимера и характеристической вязкости от концентрации инициатора и эмульгатора.

Форму записи результатов см. в Работе № 116.

Реактивы

Стирол, 14 *г*
Винилфталимид, 6 *г*
Персульфат аммония }
Сульфонол } По заданию
Сульфит натрия }
Вода дистиллированная, 80 *мл*
Алюмо-калиевые квасцы (10% раствор) 20—50 *мл*

Приборы

Прибор (см. рис. 58)
Стеклянный стакан емкостью 150—300 *мл*
Колбы конические емкостью 50—100 *м*
Воронка Бюхнера диаметром 50—100 *мм*
Колба Бунзена

Проведение опыта

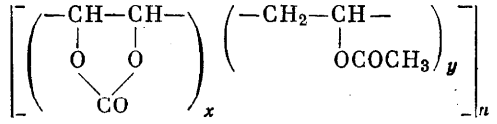
В колбу загружают 60 *мл* воды, рассчитанное количество сульфонола, включают мешалку и в течение 10 *мин* в токе инертного газа приготовляют раствор эмульгатора.

Отдельно приготовляют раствор катализатора и активатора в 20 *мл* воды и через капельную воронку приливают в колбу раствор инициатора, смесь мономеров и раствор активатора. Нагревают смесь до 40° С и полимеризуют при этой температуре в течение 4 *ч*. По окончании сополимеризации содержимое колбы коагулируют раствором алюмо-калиевых квасцов, сополимер отделяют от водной фазы фильтрованием на воронке Бюхнера, многократно промывают водой и сушат в вакуум-шкафу при 60° С.

Состав сополимера рассчитывают по содержанию азота.

Работа № 119

Получение сополимера виниленкарбоната и винилацетата



Задание

1. Провести сополимеризацию виниленкарбоната (ВК) и винилацетата (ВА) при 18—20° С в течение 6 *ч* в условиях одного из следующих вариантов:

1) мольное отношение мономеров в исходной смеси ВК : ВА = = 5 : 95; 15 : 85; 25 : 75 и 50 : 50; количество персульфата аммония 0,1 вес.% (от мономеров); мольное отношение персульфат аммония: аскорбиновая кислота = 1 : 1;

2) мольное отношение мономеров в исходной смеси ВК : ВА = = 25 : 75; количество инициатора 0,1; 0,25; 0,5 и 1 вес.% (от мономеров);

2. Определить: а) выход сополимеров (в *г* и %); б) весовой и мольный состав сополимеров; в) характеристическую вязкость сополимеров в диметилформамиде при 20° С.

3. Установить влияние состава исходной смеси и содержания инициатора на выход, состав и характеристическую вязкость сополимеров.

4. Результаты опытов свести в таблицу и построить графики зависимости выхода, состава и характеристической вязкости сополимеров от переменного фактора.

Форму записи результатов см. в Работе № 116.

Реактивы

Виниленкарбонат, 5 *г*
Винилацетат, Персульфат аммония, Аскорбиновая кислота — По заданию
Вода дистиллированная, 4-кратное количество от мономеров
Метиловый спирт, 300—400 *мл*
Соляная кислота, 10% раствор
Ацетон, 100—150 *мл*

Приборы

Колба круглодонная одногорлая с пришлифованной пробкой емкостью 250 *мл*
Колба плоскодонная емкостью 100 *мл*
Воронка Бюхнера
Колба Бунзена
Чашка Петри
Лабораторная качалка

Проведение опыта

В отдельной колбе в небольшом количестве воды (10—15 *мл*) растворяют рассчитанное количество персульфата аммония и аскорбиновой кислоты.

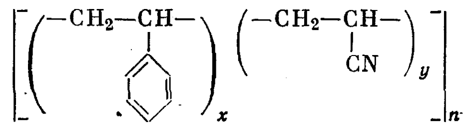
В реакционную колбу загружают мономеры, приливают приготовленный раствор инициирующей системы, остальное количество воды и устанавливают колбу, закрытую пробкой, на лабораторную качалку. Реакцию проводят в течение 6 *ч*, а затем реакционную смесь выливают в избыток метилового спирта, слегка подкисленного небольшим количеством соляной кислоты.

После коагуляции сополимер отделяют от жидкой фазы на воронке Бюхнера и тщательно промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому. Для более полной очистки сополимера его переосаждают из ацетонового раствора в дистиллированную воду и сушат в вакуум-шкафу при 30—35° С до постоянной массы.

Сополимеризация в суспензии

Работа № 120

Получение сополимера стирола и акрилонитрила



Ниже приведены рецептуры для получения сополимера стирола и акрилонитрила (в вес. ч.):

		II
Стирол	80	70
Акрилонитрил	20	30
Дистиллированная вода	200	200
ДАК	1	1
Сополимер натриевой соли метакриловой кислоты и метилметакрилата	2	2

Задание

1. Провести сополимеризацию стирола и акрилонитрила по одной из приведенных выше рецептур в течение 6 *ч* при ступенчатом подъеме температуры:

Температура, °С	60	70	80
Время, *ч*	2	2	2

2. Определить: а) выход сополимера (в *г* и %); б) весовой и мольный состав сополимера; в) растворимость сополимера; г) характеристическую вязкость.

3. Результаты опытов свести в таблицу.

Форма записи результатов приведена в Работе № 116.

Реактивы

Стирол, 15—18 *г*
Акрилонитрил, ДАК, Стабилизатор — По заданию
Дистиллированная вода

Приборы

Установка для суспензионной полимеризации (см. рис. 59)
Колба Бунзена
Воронка Бюхнера
Чашка Петри или часовое стекло
Стакан емкостью 300 *мл*

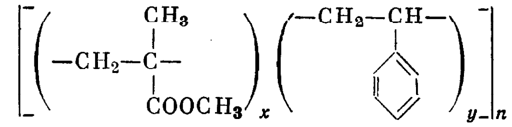
Проведение опыта

В реакционной колбе при 50—60° С растворяют в воде стабилизатор. После полного растворения стабилизатора в колбу пропускают азот (или аргон), загружают мономеры и по каплям добавляют раствор ДАК в стироле. Температуру повышают до 60° С и при быстром перемешивании проводят реакцию по заданному температурному режиму. (Остановка мешалки и повышение температуры могут привести к комкованию продукта.)

По окончании реакции массу выливают в стакан с дистиллированной водой, гранулы, осевшие на дно, промывают теплой водой (60° С) до отсутствия осадка после испарения промывных вод на часовом стекле. Промытые гранулы на чашке Петри или часовом стекле сушат до постоянной массы в термошкафу при 60—70° С. Состав сополимера рассчитывают по содержанию азота (метод Кьельдаля).

Работа № 121

Получение сополимера метилметакрилата и стирола



Ниже приведены рецептуры для получения сополимера метилметакрилата и стирола (в вес. ч.):

		II	III
Мономеры (мольное соотношение 50 : 50)	100	100	100
Дистиллированная вода	30	100	200
Перекись бензоила	0,7	0,7	—
ДАК	—	—	0,8
Едкий натр	0,3	—	—
Полиакрилат натрия	—	1	—
Стеариновая кислота	1,5	—	—
Поливиниловый спирт	—	—	5

Задание

1. Провести сополимеризацию метилметакрилата и стирола по одной из приведенных выше рецептур в течение 6 *ч* при ступенчатом подъеме температуры:

Температура, °С	60—70	80	100
Время, *ч*	2	2	2

2. Определить: а) выход сополимера (в *г* и %); б) весовой и мольный состав сополимера; в) растворимость полученного продукта в воде, ацетоне, этилацетате, хлороформе, бензоле, петролейном эфире; г) характеристическую вязкость сополимера.

3. Результаты опытов свести в таблицу.

Форма записи результатов приведена в Работе № 116.

Реактивы

Стирол, 15 *г*

Метилметакрилат, Перекись бензоила или ДАК, Полиакрилат натрия или поливиниловый спирт, Дистиллированная вода — По заданию

Приборы

Установка для суспензионной полимеризации (см. рис. 59)
Колба Бунзена
Воронка Бюхнера
Чашка Петри или часовое стекло
Стакан емкостью 300 *мл*

Проведение опыта

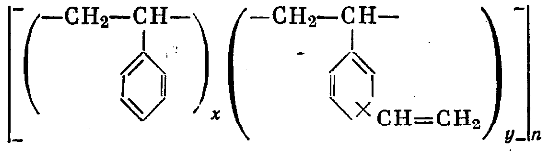
В реакционной колбе при 40—50° С растворяют стабилизатор. После полного растворения стабилизатора колбу продувают азотом (или аргоном) и по каплям добавляют раствор инициатора (ПБ или ДАК) в мономерах. Температуру повышают до 60° С и при быстром перемешивании проводят реакцию по заданному температурному режиму. (Остановка мешалки или резкое повышение температуры может привести к комкованию продукта.)

По окончании реакции массу выливают в стакан с дистиллированной водой, гранулы, осевшие на дно, промывают декантацией и переносят на воронку Бюхнера. Отмывают гранулы теплой водой (60° С) до отсутствия осадка после испарения промывных вод на часовом стекле. Промытые гранулы на чашке Петри сушат до постоянной массы в термошкафу при 60—70° С.

Состав сополимера рассчитывают по содержанию углерода, определенному микросжиганием.

Работа № 122Р

Получение сополимера стирола и дивинилбензола



Задание

1. Провести сополимеризацию стирола и дивинилбензола при 80° С в течение 5 *ч* в присутствии 2 вес. % (от мономеров) ПБ при содержании дивинилбензола в исходной смеси 2, 3, 5 и 7 мол. %.
2. Определить выход сополимера (в *г* и %).
3. Результаты опытов свести в таблицу и построить график зависимости выхода сополимера от количества дивинилбензола в исходной смеси.

Форму записи результатов см. в Работе № 116.

Реактивы

Стирол, 8—10 *г*
Дивинилбензол, 0,16—0,2 *г*
Перекись бензоила, 2 вес. % (от мономеров)
Четыреххлористый углерод, 10 вес. % (от мономеров)
Поливиниловый спирт, 0,34 *г*
Дистиллированная вода, 60 *мл*

Приборы

Установка для суспензионной полимеризации (см. рис. 59)
Колбы Бунзена
Воронка Бюхнера
Стакан емкостью 50—100 *мл*

Проведение опыта

Навеску поливинилового спирта растворяют в дистиллированной воде, нагревая смесь при 60° С на водяной бане. Отдельно растворяют перекись бензоила в указанном количестве стирола, добавляют дивинилбензол и приливают смесь в охлажденный до комнатной температуры раствор поливинилового спирта. Включают мешалку, регулируя ее скорость таким образом, чтобы смесь мономеров и инициатора разбивалась на капли сферической формы. Установленную скорость мешалки поддерживают постоянной в течение всего процесса.

После этого нагревают реакционную смесь на водяной бане до 80° С и ведут сополимеризацию при этой температуре в течение 5 *ч*. Полученные гранулы сополимера извлекают из сосуда, промывают теплой водой и сушат при 60° С до постоянной массы.

Примечание. Сополимер может быть использован для дальнейшего превращения в ионообменную смолу (см. Работы № 149 и 155).

Глава X

Получение привитых сополимеров

Работа № 123

Привитая сополимеризация винилацетата на полиметилметакрилат

Получение привитого сополимера проводят в массе с использованием реакции передачи цепи на полиметилметакрилат. Винилацетат, в котором растворяют полиметилметакрилат, полимеризуют по радикальному механизму.

Задание

1. Получить сополимер прививкой винилацетата на полиметилметакрилат в течение 5 *ч* при 75, 85 и 95° С.

2. Определить: а) выход сополимеров (в *г*); б) растворимость сополимеров в органических растворителях.

3. Результаты опытов свести в таблицу и построить график зависимости выхода сополимера от температуры.

Форма записи результатов

Загрузка, *г*			Время, *ч*	Температура, °С	Выход, *г*	
Полимер	Мономер	Инициатор			Сополимер	Гомополимер

Реактивы

Полиметилметакрилат, 2,5 *г*
Винилацетат, 10 *г*
Перекись бензоила, 0,05 *г*
Ацетон, 500 *мл*
Этиловый спирт, 1000 *мл*

Приборы

Ампулы стеклянные
Колба плоскодонная
Стаканы стеклянные
Воронка Бюхнера
Колба Бунзена

Проведение опыта

Полиметилметакрилат, полученный полимеризацией в бензоле при 80° С (см. Работу № 70), растворяют в винилацетате. Затем в раствор вводят инициатор, после полного растворения которого смесь заливают в ампулы. Ампулы запаивают в токе инертного газа (азот, аргон) и помещают в термостат, где выдерживают при заданной температуре в течение 5 *ч*.

По окончании сополимеризации ампулы извлекают из термостата, охлаждают и осторожно вскрывают. Содержимое ампул растворяют в ацетоне и осаждают сополимер в этиловый спирт. Полученный

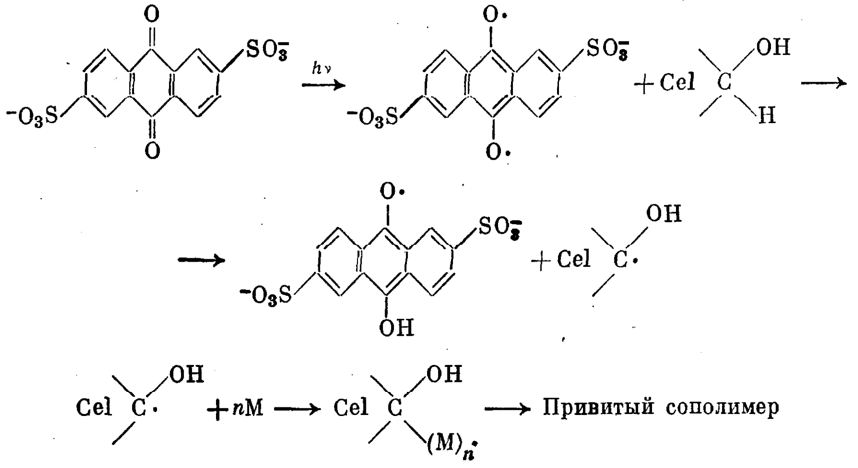
сополимер отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат в вакуум-шкафу при 20° С до постоянной массы.

Поливинилацетат остается в растворе и может быть выделен осаждением в воду.

Работа № 124

Привитая сополимеризация акриламида на целлофановую пленку

Привитые сополимеры получают путем ультрафиолетового облучения целлофановой пленки в присутствии акриламида и красителя антрахинонового ряда. Антрахиноновые красители, адсорбированные на целлюлозе (целлофане), под действием УФ-света вступают в реакцию с целлюлозой с отрывом атома водорода от целлюлозы (Cel). Свободные радикалы, образованные таким образом, инициируют привитую сополимеризацию:



Монорадикалы красителя, образованные из возбужденных молекул, диспропорционируют с образованием неактивных молекул.

Задание

1. Получить сополимер прививкой акриламида на целлофановую пленку.

2. Определить: а) привес целлофановой пленки (в *г* и вес. %); б) состав сополимера (в вес. %).

3. Рассчитать количество привитого акриламида (в *мг* на 1 *см*^{2} пленки).

Реактивы	Приборы
Целлофан (пленка размером 15 × × 100 *мм*)	Пробирка из плавленого кварцевого стекла размером 200 × 20 *мм*
Акриламид (20% водный раствор), 20 *мл*	Ртутная лампа мощностью 100 *вт*
2,6-Дисульфокислота антрахинона, 0,01 *моль/л*	Аппарат Сокслета
	Стеклянный стакан емкостью 300 *мл*

Проведение опыта

Пленку целлофана, предварительно высушенную при 100° С в течение 1 *ч* и взвешенную с точностью до 0,0001 *г*, помещают в пробирку из кварцевого стекла, содержащую водный раствор акриламида и красителя.

Пробирку закрывают корковой пробкой, укрепляют на штативе и облучают ртутной лампой в течение 24 *ч*, поместив ее на расстоянии 7,5 *см* от пробирки. По истечении указанного времени пленку целлофана пинцетом извлекают из пробирки, промывают в стакане с дистиллированной водой и помещают в экстрактор Сокслета, где в течение 24 *ч* проводят экстракцию полиакриламида дистиллированной водой. Затем пленку извлекают из экстрактора и сушат в вакуум-шкафу при 40—50° С до постоянной массы.

Состав такого сополимера можно рассчитать по содержанию в нем азота. Если анализ сополимера по методу Кьельдаля дал содержание азота a вес. %, то содержание акриламида в сополимере A (в вес. %) составит:

$$A = \frac{a \cdot 71}{14}$$

Содержание целлюлозы составит $100 - A = B$ вес. %.

Работа № 125

Привитая сополимеризация эфиров метакриловой или акриловой кислоты на казеин

Казеин обладает высокой твердостью, трудно растворим и очень хрупок. Модификация свойств казеина может быть осуществлена путем прививки к нему эфиров метакриловой и акриловой кислот.

Ниже приведена рецептура для получения привитого сополимера эфиров акриловой или метакриловой кислоты на казеин (в вес. ч.):

Казеин	10
Мономер	20
Дистиллированная вода	100
Триэтаноламин (ТЭА)	2
Инициатор *	0,36 или 0,1

* В зависимости от природы и количества инициатора применяют одну из следующих трех рецептур (в вес. ч.).

	I	II	III
Перекись водорода (ПВ) (в расчете на 100%)	0,3	0,3	–
Перекись бензоила (ПБ)	0,06	–	–
ДАК	–	0,06	–
Персульфат аммония (ПА)	–	–	0,1

Задание

1. Получить сополимер прививкой одного из эфиров метакриловой или акриловой кислоты на казеин при 70° С в течение 4 *ч* или при 80° С в течение 2 *ч* для рецептур I и II и при 60° С в течение 4 *ч* для рецептуры III.

2. Определить выход привитого сополимера (в *г* и в вес. % от казеина) и гомополимера (в *г* и в вес. % от мономера).

3. Определить содержание азота в привитом сополимере и рассчитать его состав.

4. Определить растворимость полученного продукта в кетонах, сложных эфирах, ароматических и хлорированных углеводородах.

5. Получить пленки из казеина и привитого сополимера и определить их твердость и эластичность.

Форма записи результатов

Загрузка, *г*						Прививка		Выход				Содержание азота, %	Состав сополимера	
								Привитый сополимер		Гомополимер				
Казеин	Мономер	ПВ	ПБ	ДАК	ПА	Температура, °С	Время, *ч*	*г*	вес. % (от казеина)	*г*	вес. % (от мономера)		Казеин, вес. %	Эфир, вес. %

Реактивы

Казеин, 10 *г*
Триэтаноламин, 2 *г*
Мономер, 20 *г*
Перекись водорода, Перекись бензоила, ДАК, Персульфат аммония, Этиловый спирт — В соответствии с рецептурой

Приборы

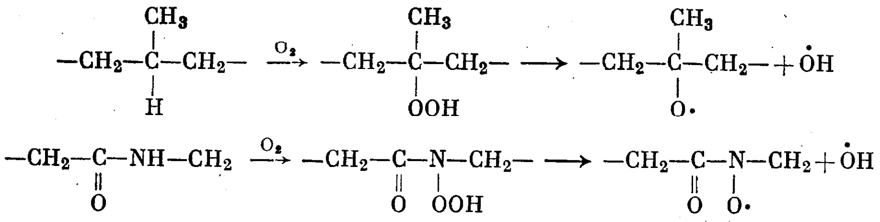
Прибор для синтеза (см. рис. 46)
Пипетка емкостью 2 *мл*
Колба коническая емкостью 50 *мл*
Цилиндр мерный емкостью 100 *мл*
Воронка Бюхнера
Колба Бунзена
Аппарат Сокслета
Чашка Петри

Проведение опыта

Растворение казеина. Сухой казеин загружают в реакционную колбу, заливают шестикратным количеством дистиллированной воды и оставляют для набухания на 14—16 *ч*. Затем добавляют раствор триэтаноламина в воде и растворяют казеин, перемешивая смесь при 50° С до получения однородной массы.

Активация казеина. Целью активации является создание на макромолекуле казеина гидроперекисных групп, в результате разложе-

ния которых при повышении температуры могут образоваться макрорадикалы — активные центры прививки:



Окислителем является перекись водорода, разлагающаяся с выделением кислорода:

$$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$$

К полученному раствору казеина добавляют по каплям при интенсивном перемешивании 30% раствор перекиси водорода и перемешивание продолжают еще 1 *ч* при 50° С.

Прививка мономера. По окончании активации температуру реакционной смеси снижают до 30° С, в колбу по каплям при перемешивании вводят мономер (оставляя часть для растворения перекиси или ДАК), через 15 *мин* добавляют раствор перекиси бензоила или ДАК в мономере, повышают температуру и проводят прививку при указанной температуре необходимое время.

При использовании в качестве инициатора персульфата аммония к раствору казеина постепенно при перемешивании добавляют мономер и через 15 *мин* в колбу вводят инициатор, растворенный в небольшом количестве воды.

К полученной эмульсии для осаждения продукта реакции добавляют спирт. Осадок отфильтровывают и промывают спиртом на воронке Бюхнера, а затем сушат в вакуум-шкафу при 50° С до постоянной массы. Взвешиванием определяют суммарный выход привитого сополимера и гомополимера.

Для отделения гомополимера продукт обрабатывают в течение 10—12 *ч* в аппарате Сокслета бензолом или ацетоном. Оставшийся после экстракции привитый сополимер сушат до постоянной веса и по разности между выделенным первичным продуктом и привитым сополимером находят содержание гомополимера.

Определение состава сополимера казеина с эфирами акриловой и метакриловой кислот. Состав таких сополимеров определяют по содержанию в них азота. Предположим, что анализом по методу Кьельдаля найдено содержание азота в сополимере 10%, содержание азота в исходном казеине 14,5%. Тогда содержание казеина в сополимере X (в %) составит:

$$X = \frac{10 \cdot 100}{14{,}5} = 69$$

Содержание акрилового или метакрилового эфира 100—69 = 31%.

Глава XI

Модификация свойств полимеров реакциями в цепях

Работа № 126

Получение ацетата целлюлозы гомогенным методом

Задание

1. Написать реакцию ацетилирования.
2. Рассчитать состав ацетилирующей смеси с учетом воды, содержащейся в целлюлозе и уксусной кислоте.
3. Рассчитать мольное отношение $(CH_3CO)_2O : C_6H_7O_2(OH)_3$ в реакционной смеси.
4. Определить выход полученного продукта (в *г* и % от теоретического).
5. Определить состав полученного продукта и степень замещения гидроксильных групп на ацетатные.
6. Определить растворимость продукта в органических растворителях.

Форма записи результатов

Загрузка, *г*			Выход		Содержание CH_3COO-групп, %	Степень замещения
Целлюлоза	Уксусная кислота (концентрация)	Уксусный ангидрид	*г*	%		

Реактивы

Целлюлоза, 3 *г*
Уксусный ангидрид, 20 *г*
Уксусная кислота, ледяная, 40—45 *г*
Этиловый спирт, 25—30 *мл*
Метиловый оранжевый 0,5% раствор

Приборы

Прибор (рис. 63)
Кристаллизатор или батарейный стакан емкостью 1000 *мл*
Воронка Бюхнера
Колба Бунзена
Чашка Петри

Примечание. Для полного прохождения реакции ацетилирования целлюлозы следует применять ацетилирующую смесь определенного состава. Чтобы выдержать нужное соотношение между компонентами ацетилирующей смеси, необходимо учесть присутствующую в реакционной смеси воду, так как часть уксусного ангидрида расходуется в результате гидролиза на образование уксусной кислоты:

$$(CH_3CO)_2O + H_2O = 2CH_3COOH$$

Из уравнения реакции следует, что 1 *г* воды связывает 102 : 18 = 5,67 *г* уксусного ангидрида. В исходной целлюлозе содержится около 5% воды. Ледяная уксусная кислота также, как правило, содержит воду. Чтобы выдержать нужное соотношение реагентов, определяют количество воды в реакционной смеси и в соответствии с этим уменьшают количество уксусной кислоты и увеличивают количество уксусного ангидрида в ацетилирующей смеси.

Пример расчета. Для проведения опыта взято 4 *г* целлюлозы с влажностью 5%. На 1 вес. ч. целлюлозы применяют 4 вес ч. уксусного ангидрида (А) и 4 вес. ч. уксусной кислоты (К). Для опыта требуется

$$4\cdot 0,95\cdot 4 = 15,2 \text{ А и } 15,2 \text{ К}$$

В применяемой кислоте содержится 5% воды. На связывание воды, содержащейся в целлюлозе расходуется

$$4\cdot 0,05\cdot 5,67 = 1,13 \text{ г А}$$

Из этого количества ангидрида образуется

$$\frac{1,13\cdot 120}{102} 1 = ,33 \text{ г К}$$

На связывание воды, содержащейся в 1 *г* кислоты расходуется

$$0,05\cdot 5,67 = 0,284 \text{ г А}$$

Из этого количества ангидрида образуется 0,334 *г* К.

Необходимое для ацетилирования количество уксусной кислоты X (в *г*) находят из уравнения:

$$15,2 = 1,33 + 1,284\,X$$

$$X = 10,8$$

Количество уксусного ангидрида, необходимое для ацетилирования Y (в *г*), будет равно

$$Y = 15,2 + 1,13 + 0,284\cdot 10,8 = 19,4$$

Проведение опыта

Целлюлозу вносят в банку (см. рис. 63), приливают охлажденную до 3—4° С ацетилирующую смесь и закрывают банку пробкой (шарик термометра должен находиться на расстоянии 1 *см* от дна банки). Банку помещают в баню со смесью воды со льдом или снегом и проводят ацетилирование постепенно повышая температуру и выдерживая каждый температурный интервал 30 *мин*: 3—4, 4—8, 8—12, 12—20 и 20—25° С. В дальнейшем реакцию проводят при 20—25° С до получения гомогенной массы. Реакционную смесь периодически встряхивают и перемешивают.

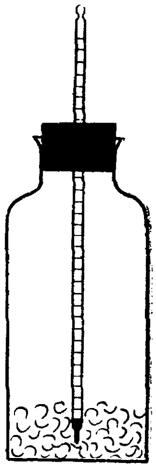


Рис. 63. Прибор для получения ацетилцеллюлозы.

По окончании ацетилирования в реакционную массу добавляют 25—30 *мл* ледяной уксусной кислоты и после тщательного перемешивания смесь тонкой струей при перемешивании выливают в ледяную воду. Осажденный ацетат целлюлозы отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают при перемешивании в стакане теплой водой (40—50° С) до нейтральной реакции по метиловому оранжевому, повторно фильтруют, промывают этиловым спиртом и сушат в термостате при 105—110° С до постоянной массы. Высушенный продукт анализируют.

Работа № 127

Получение ацетата целлюлозы гетерогенным методом

Задание и форму записи результатов см. в Работе № 126.

Реактивы

Целлюлоза, 4 *г*
Уксусная кислота ледяная, 8 *мл*
Уксусный ангидрид, 30 *мл*
H_2SO_4 (ρ = 1,84), 0,2 *мл*
Метиловый оранжевый 0,5% раствор
Бензол, 70 *мл*
Хлороформ, 8—10 *мл*
Этиловый спирт

Приборы

Прибор (см. рис. 63)
Воронка Бюхнера
Колба Бунзена
Кристаллизатор или батарейный стакан емкостью 1000 *мл*
Чашка Петри

Проведение опыта

Целлюлозу обрабатывают в банке в течение 1 *ч* при комнатной температуре активирующей смесью * (8 *мл* уксусной кислоты и 8 *мл* уксусного ангидрида), периодически перемешивая. Затем содержимое банки охлаждают смесью воды со льдом или снегом до 3—4° С и вводят в банку ацетилирующую смесь, состоящую из 16 *мл* уксусного ангидрида, 70 *мл* бензола и 0,2 *мл* серной кислоты (шарик термометра должен находиться на расстоянии 1 *см* от дна банки). Ацетилирование проводят при периодическом перемешивании смеси и постепенном подъеме температуры с выдержкой при каждом температурном интервале в течение 30 *мин*: 3—4, 4—10, 10—20 и 20—30° С. Затем ацетилирование ведут при 40—45° С до тех пор, пока волокна не приобретут способности растворяться в хлороформе.

Полученный ацетат целлюлозы отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают при перемешивании в стакане горячей водой (70—80° С) до полного удаления бензола, а затем теплой водой (40—50° С) до нейтральной реакции по метиловому оранжевому. Продукт снова отфильтровывают, промывают этиловым спиртом и сушат при 105—110° С в термостате до постоянной массы.

Работа № 128

Получение метилцеллюлозы

Метилцеллюлозу получают при обработке щелочной целлюлозы диметилсульфатом:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n \xrightarrow{NaOH;\ (CH_3O)_2SO_2} [C_6H_7O_2(OH)_{3-m}(OCH_3)_m]_n$$

где m — степень замещения;
n — степень поликонденсации.

---

* Состав активирующей смеси рассчитывают, исходя из содержания воды в системе (см. Примечание в Работе № 126).

Задание

1. Получить метилцеллюлозу при 20° С и мольном отношении целлюлоза : щелочь : диметилсульфат = 1 : 33 : 15 (NaOH используется в виде 40%-ного водного раствора).

2. Определить выход метилцеллюлозы (в *г* и %) и содержание метоксильных групп.

3. Определить растворимость метилцеллюлозы в горячей и холодной воде, ацетоне, пиридине, диметилформамиде.

Форма записи результатов

Загрузка, *г*			Выход метилцеллюлозы		Содержание CH_3O-групп %
Целлюлоза	NaOH	$(CH_3O)_2SO_2$	*г*	%	

Реактивы

Хлопковый линтер (целлюлоза), 5 *г*
Диметилсульфат, 34 *г*
NaOH (40% раствор), 110 *мл*
Толуол, 150 *мл*

Приборы

Воронка Бюхнера
Колба Бунзена
Стакан емкостью 250 *мл*
Банка с притертой пробкой емкостью 500 *мл*
Фильтр Шотта № 1
Колба термостойкая емкостью 500 *мл*
Чашка Петри

Проведение опыта

Линтер увлажняют водяным паром в течение 1—1,5 *ч* на воронке Бюхнера (см. рис. 64), переносят в банку с притертой пробкой и выдерживают в ней двое суток. Затем линтер заливают 70 *мл* 40-%ного раствора едкого натра и выдерживают 20 *мин*. Декантацией удаляют часть щелочи и заливают новую порцию (40 *мл*). Через 1 *ч* отжимают щелочную целлюлозу на воронке Бюхнера и переносят в банку с притертой пробкой, куда заливают метилирующую смесь (150 *мл* толуола и 34 *г* диметилсульфата), встряхивают в течение 2 *ч* и оставляют на ночь.

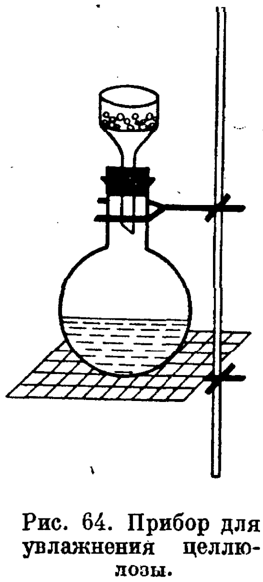


Рис. 64. Прибор для увлажнения целлюлозы.

Затем реакционную смесь переносят на фильтр Шотта и осадок промывают в течение 10—15 *мин* горячей водой (50—70° С). Остатки толуола отгоняют с водяным паром или удаляют кипячением метилцеллюлозы с водой в открытом стакане в течение 5—10 *мин*. После фильтрования продукт высушивают до постоянной массы при 80° С (остаточное давление 5—15 *мм рт. ст.*).

Определение метоксильных групп проводят по методу Фибока.

Работа № 129

Получение поливинилового спирта щелочным алкоголизом поливинилацетата

Задание

1. Написать реакции, проходящие в процессе омыления поливинилацетата.
2. Рассчитать количество реагентов в соответствии с рецептурой, исходя из 10 *г* поливинилацетата.
3. Определить выход продукта (в *г* и % от теоретического).
4. Определить весовой и мольный состав продукта омыления.

Форма записи результатов

Загрузка, *г*			Выход ПВС		Состав полученного продукта			
					вес, %		мол. %	
ПВА	Растворитель	Катализатор	*г*	%	ВА	ВС	ВА	ВС

Рецептура

Поливинилацетат бисерный, 100 *г*
Этиловый спирт, 1500 *г*
NaOH или KOH (20% раствор в этиловом спирте) — 20 *моль* на 100 *моль* поливинилацетата
Ацетон или этиловый спирт, 250—350 *мл*

Приборы

Прибор (см. рис. 46)
Воронка Бюхнера
Колба Бунзена
Колба коническая емкостью 250 *мл*
Стакан емкостью 500 *мл*
Чашка Петри

Проведение опыта

В реакционной колбе при 65—70° С растворяют поливинилацетат в этиловом спирте, раствор охлаждают до 30—35° С и в колбу вводят при интенсивном перемешивании половину расчетного количества раствора щелочи (для растворения щелочи применяют часть спирта указанного в рецептуре). Омыление ведут при 30—35° С до выпадения геля, затем через 40—50 *мин* добавляют оставшуюся щелочь и омыление продолжают при той же температуре до превращения геля в порошок. После этого смесь нагревают до кипения и омыление продолжают при кипении в течение 30 *мин*.

Поливиниловый спирт отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают 2—3 раза декантацией небольшими порциями ацетона или этилового спирта, отфильтровывают, растворяют в горячей воде (60—70° С), причем концентрация поливинилового спирта должна быть 4—7%, и осаждают при перемешивании в ацетон или этиловый спирт. Осажденный полимер отфильтровывают, подсушивают на воздухе, а затем сушат до постоянной массы в вакуум-шкафу при 50—60° С. Высушенный продукт анализируют и рассчитывают весовой и мольный состав.

Работа 130

Получение поливинилового спирта кислотным алкоголизом поливинилацетата

Задание и форму записи результатов см. в Работе № 129.

Реактивы	Приборы
Поливинилацетат бисерный, 10 *г*	Прибор (см. рис. 46)
Этиловый спирт, 100 *г*	Колба коническая емкостью 250 *мл*
H_2SO_4 ($\rho = 1,84$) или HCl ($\rho = 1,19$), 5,5 или 3,3 *г* *	Стакан емкостью 500 *мл*
Ацетон или этиловый спирт, 350—400 *мл*	Воронка Бюхнера
	Колба Бунзена
	Чашка Петри

* В расчете на 100%-ную кислоту.

Проведение опыта

Поливинилацетат растворяют в реакционной колбе при 65—70° С в этиловом спирте (при использовании серной кислоты, ее предварительно разбавляют 15 *мл* этилового спирта и для растворения поливинилацетата берут оставшееся количество спирта). Раствор охлаждают до 30° С и при перемешивании к нему добавляют катализатор.

Вариант 1. Реакционную смесь выдерживают при комнатной температуре в течение 40—50 *ч*, после чего поливиниловый спирт выпадает в виде геля. Отделившуюся сверху жидкость сливают, а гель растворяют в горячей воде (60—70° С) и осаждают при перемешивании в ацетон или этиловый спирт. Осажденный продукт промывают 3—4 раза небольшими порциями ацетона или этилового спирта при перемешивании в колбе или стакане, отфильтровывают и снова переосаждают. Продукт сушат в вакуум-шкафу при 50—60° С до постоянной массы, анализируют и рассчитывают весовой и мольный состав.

Вариант 2. После добавления катализатора омыление проводят при нагревании колбы на кипящей водяной бане и интенсивном перемешивании смеси в течение 4—5 *ч*. Выпавший полимер отфильтровывают и обрабатывают в дальнейшем по методике, описанной выше.

Работа № 131

Получение поливинилового спирта аминолизом поливинилацетата моноэтаноламином

Задание и форму записи результатов см. в Работе № 129.

Рецептура*	Приборы
Поливинилацетат бисерный, 100 вес. ч.	Прибор (см. рис. 46)
Этиловый спирт, 1200 вес. ч.	Воронка Бюхнера
Моноэтаноламин, 50; 75 или 100% **	Колба Бунзена
Ацетон или этиловый спирт, 300—350 *мл*	Стакан емкостью 150 *мл*
Фенолфталеин, 1% раствор	Чашка Петри

* Необходимые количества реактивов рассчитывают, исходя из 10—20 *г* поливинилацетата.

** От теоретического количества.

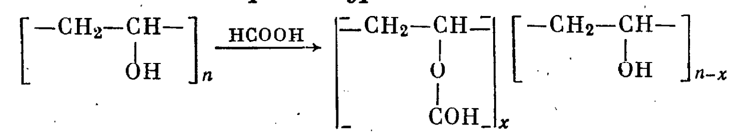
Проведение опыта

В реакционной колбе при 65—70° С растворяют поливинилацетат в этиловом спирте, затем постепенно добавляют заданное количество моноэтаноламина, растворенного в 10—15 *мл* этилового спирта и проводят омыление при температуре кипения смеси и интенсивном перемешивании в течение 5—6 *ч*. Из охлажденной (при перемешивании) смеси осадок поливинилового спирта отфильтровывают на воронке Бюхнера, затем промывают в стакане декантацией небольшими количествами этилового спирта или ацетона до нейтральной реакции по фенолфталеину (для последней промывки следует применить ацетон) и сушат в вакуум-шкафу при 60° С до постоянной массы. В высушенном продукте определяют содержание гидроксильных и ацетатных групп и по данным анализа рассчитывают состав полученного продукта.

Примечание. Если по окончании реакции поливиниловый спирт из охлажденной смеси не выпадает (что указывает на недостаточную глубину аминолиза), продукт реакции осаждают в воду или ацетон, промывают до нейтральной реакции, сушат и анализируют.

Работа № 132

Получение поливинилформиата ацилированием поливинилового спирта муравьиной кислотой



Задание

1. Рассчитать мольное отношение муравьиная кислота : поливиниловый спирт.
2. Определить выход продукта (в *г* и в % от теоретического).
3. Определить весовой и мольный состав продукта ацилирования.

Форма записи результатов

Загрузка, *г*		Мольное отношение HCOOH : ПВС	Выход продукта		Состав продукта			
ПВС	HCOOH		*г*	%	вес. %		мол. %	
					ВС	ВФ	ВС	ВФ

Реактивы

Поливиниловый спирт, 6 *г*
Муравьиная кислота (концентрация не ниже 80%), 12,55 или 25,1 *г* *
Ацетон, 100 *мл*
Метиловый оранжевый, 1% раствор

Приборы

Колба коническая емкостью 150 *мл*
Стакан емкостью 500 *мл*
Цилиндр мерный емкостью 25 *мл*
Чашка Петри

* В расчете на 100%-ную кислоту.

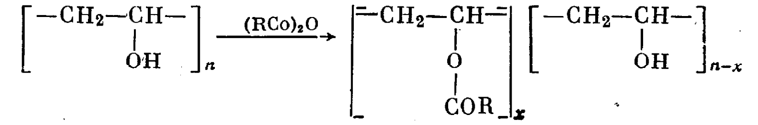
Проведение опыта

Поливиниловый спирт помещают в коническую колбу и добавляют заданное количество муравьиной кислоты. Содержимое колбы тщательно перемешивают и выдерживают при комнатной температуре в течение 24 или 48 *ч*.

По окончании ацилирования продукт реакции осаждают при перемешивании в воду (если реакционная смесь очень вязкая, ее перед осаждением следует разбавить ацетоном). Полимер измельчают (если необходимо) и промывают дистиллированной водой в стакане или колбе при перемешивании до нейтральной реакции промывной воды по метиловому оранжевому. Затем полимер подсушивают, переосаждают вторично и сушат при 40—45° С в вакуум-шкафу до постоянной массы. После этого полимер анализируют и рассчитывают весовой и мольный состав.

Работа № 133

Получение поливинилацетата и поливинилбутирата ацилированием поливинилового спирта уксусным и масляным ангидридом



Задание и форму записи результатов см. в Работе № 132.

Реактивы

Поливиниловый спирт, 4 *г*
Пиридин сухой перегнанный, 35 *мл*
Уксусный ангидрид, 9,3 или 18,6 *г* или масляный ангидрид 14,35 или 28,7 *г*
Ацетон, 100 *мл*
Метиловый оранжевый 1% раствор

Приборы

Прибор (см. рис. 46)
Стакан емкостью 500 *мл*
Цилиндры мерные емкостью 50 и 25 *мл*
Чашка Петри

Проведение опыта

Поливиниловый спирт и пиридин загружают в реакционную колбу и смесь нагревают около 3 *ч* при перемешивании на кипящей водяной бане до получения однородной массы. Затем в колбу при перемешивании постепенно добавляют заданное количество ангидрида и смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение 5 *ч*.

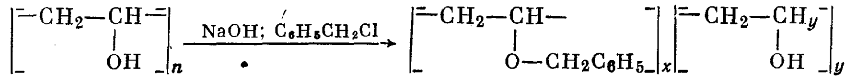
Продукт ацилирования, если необходимо, разбавляют ацетоном и осаждают при перемешивании в воду. Измельченный полимер промывают при перемешивании дистиллированной водой до нейтральной реакции промывной воды по метиловому оранжевому. Для более полной очистки полимер переосаждают повторно из раствора ацетона

в воду. Выделенный продукт сушат до постоянной массы в вакуум-шкафу: поливинилацетат — при 45—50° С, поливинилбутират — при 35—40° С. Полимер анализируют и по данным анализа рассчитывают весовой и мольный состав.

Работа № 134

Получение бензилового эфира поливинилового спирта

Бензиловый эфир поливинилового спирта получают при взаимодействии щелочного раствора поливинилового спирта с хлористым бензилом:



где x — степень замещения; $n = x + y$.

Наряду с основной реакцией протекает побочная реакция омыления, приводящая к образованию дибензилового эфира и бензилового спирта:

$$3C_6H_5CH_2Cl + 2NaOH \longrightarrow C_6H_5CH_2{-}O{-}CH_2C_6H_5 +$$
$$+ C_6H_5CH_2OH + 3NaCl + H_2O$$

В связи с этим расход хлористого бензила составляет 3—10 *моль* на 1 *моль* поливинилового спирта.

Задание

1. Получить бензиловый эфир поливинилового спирта при 60° С в течение 2,5 и 8 *ч* при следующем мольном отношении компонентов:
   1) ПВС : NaOH : $C_6H_5CH_2Cl$ = 1 : 5,5 : 5,5
   2) ПВС : NaOH : $C_6H_5CH_2Cl$ = 1 : 3 : 2
2. Установить влияние продолжительности реакции на состав сополимеров.
3. Определить температуру размягчения и растворимость сополимеров в воде, этиловом спирте, ацетоне, бензоле, хлороформе, этилацетате.

Форма записи результатов

Загрузка						Время, *ч*	Выход сополимера		Содержание гидроксильных групп		Степень замещения, мол. %
ПВС		NaOH		$C_6H_5CH_2Cl$							
моль	*г*	*моль*	*г*	*моль*	*г*		*г*	%	вес. %	мол. %	

Реактивы

Поливиниловый спирт, 10 *г*
NaOH (20% раствор) } По заданию
Хлористый бензил }

Приборы

Прибор (рис. 65)
Установка для перегонки с водяным паром (см. рис. 28)
Колба коническая емкостью 500 *мл*
Чашка Петри

П р о в е д е н и е   о п ы т а

Для получения щелочного раствора поливинилового спирта в колбу с обратным холодильником, воронкой и мешалкой загружают 10 *г* поливинилового спирта, заливают рассчитанное количество раствора щелочи и реакционную массу перемешивают в течение 1 *ч* при 60° С. Полученный таким образом раствор может быть использован для дальнейшей реакции без выделения продукта. Если необходима очистка, то реакционную массу выливают в пятикратный избыток спирта, выпавший осадок промывают на колбе Бюхнера спиртом до отсутствия щелочной реакции в промывных водах и сушат в вакуум-шкафу при 20° С.

Бензилирование проводят в той же реакционной колбе в щелочной среде. Через капельную воронку при энергичном перемешивании и температуре 60° С в колбу добавляют рассчитанное количество хлористого бензила. Через 15—30 *мин* образуется стойкая густая эмульсия. По истечении 1,5 *ч* после этого отбирают первую пробу (30—50 *мл*). Эту и последующие пробы помещают в колбу для отгонки летучих с водяным паром. Отгонку проводят до отсутствия маслянистых капель в дистилляте.

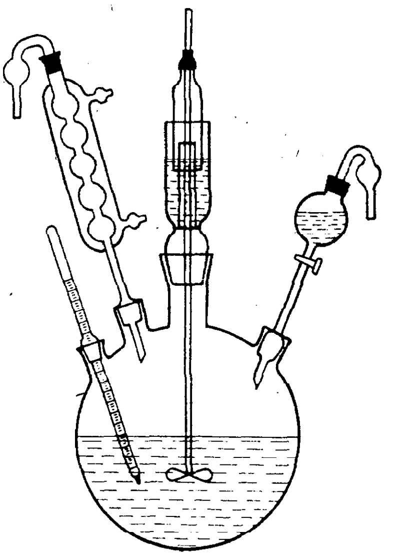


Рис. 65. Прибор для проведения реакции в цепях полимера.

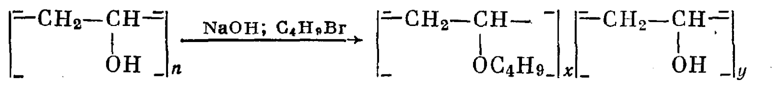
Оставшийся в перегонной колбе полимер отделяют на воронке от воды и промывают до нейтральной реакции и отсутствия ионов хлора (проба с $AgNO_3$). Продукт подсушивают на воздухе, режут на мелкие кусочки и сушат в вакуум-шкафу при 40—50° С.

Продукт, оставшийся в реакционной колбе, обрабатывают так же, как отдельные пробы.

Состав сополимера рассчитывают по содержанию гидроксильных групп.

Р а б о т а 135

Получение бутилового эфира поливинилового спирта



где x — степень замещения; $n = x + y$.

Побочная реакция:

$$3C_4H_9Br + 3NaOH \longrightarrow C_4H_9{-}O{-}C_4H_9 + C_4H_9OH + 3NaBr + H_2O$$

Задание

1. Определить выход (в *г* и % от теоретического) и состав сополимера при получении бутилового эфира поливинилового спирта в течение 8 *ч* при 60° С и мольном отношении ПВС : NaOH : C_4H_9Br = 1 : 4 : 4.

2. Определить растворимость сополимера в воде, ацетоне, пиридине, диметилформамиде.

Форму записи результатов см. в Работе № 134.

Реактивы	Приборы
Поливиниловый спирт, 10 *г*	Прибор (см. рис. 65)
Бромистый бутил } По заданию	Установка для перегонки с водяным паром (см. рис. 28)
NaOH (20% раствор) } По заданию	Колба коническая емкостью 500 *мл*
	Чашка Петри

Проведение опыта

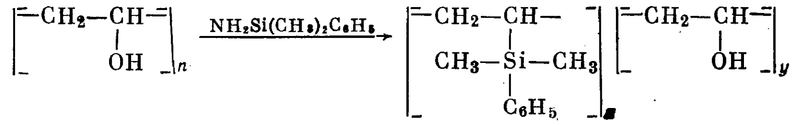
Получение щелочного раствора поливинилового спирта описано в Работе № 134.

В щелочной раствор поливинилового спирта, нагретый до 60° С, вводят при быстром перемешивании в течение 10—15 *мин* бромистый бутил. Реакция протекает гетерогенно. По истечении 8 *ч* реакционную смесь продувают паром для удаления побочных продуктов и не вошедшего в реакцию бромистого бутила. В колбе остается полимер, нерастворимый в воде, который промывают декантацией до нейтральной реакции, переносят на чашку Петри, подсушивают на воздухе, режут на мелкие кусочки и сушат в вакуум-шкафу при 30—40° С.

Состав сополимера рассчитывают по содержанию гидроксильных групп.

Работа № 136

Получение диметилфенилсилильного эфира поливинилового спирта



где x — степень замещения, $n = x + y$.

Задание

1. Определить выход (в *г* и % от теоретического) и состав сополимера при получении диметилфенилсилильного эфира поливинилового спирта при 100° С в условиях одного из следующих вариантов:

1) мольное отношение ПВС : ДМФАС * = 1 : 3; продолжительность реакции 35 или 50 *ч*;

2) мольное отношение ПВС : ДМФАС = 1 : 4, продолжительность реакции 6 *ч*.

2. Определить растворимость полученных продуктов в воде, метиловом спирте, ацетоне, пиридине, петролейном эфире, хлороформе.

Форму записи результатов см. в Работе № 134.

Реактивы

Поливиниловый спирт, 3,5 *г*
Диметилфениламиносилан — по заданию
Пиридин, 175 *мл*
Бензол, 40—60 *мл*
Петролейный эфир, 500 *мл*

Приборы

Прибор (см. рис. 65)
Масляная баня с терморегулятором
Колба емкостью 50 *мл*
Стакан емкостью 500 *мл*
Чашка Петри
Хлоркальциевые трубки

Проведение опыта

Поливиниловый спирт активируют пиридином в реакционной колбе в течение 2 *ч* при 100° С. Затем в реакционную смесь по каплям через капельную воронку вводят диметилфениламиносилан при хорошем перемешивании в течение 15—20 *мин*. В первый период (2—4 *ч*) происходит частичное замещение гидроксильных групп и сильное нарастание вязкости, затем масса гомогенизируется. После гомогенизации реакцию ведут 2—2,5 *ч* в зависимости от избытка аминосилана и желаемой степени замещения. Полученный полимер осаждают в петролейный эфир и очищают переосаждением из 5—8%-ного бензольного или диоксанового раствора в десятикратное количество петролейного эфира. Продукт подсушивают на воздухе, режут на мелкие кусочки и сушат в вакуум-шкафу при 20° С. Сополимер анализируют на содержание кремния и гидроксильных групп и рассчитывают его состав.

Работа № 137

Получение триэтилсилильного эфира поливинилового спирта

$$\left[-CH_2-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-\right]_n \xrightarrow{NH_2Si(C_2H_5)_3} \left[-CH_2-\underset{Si(C_2H_5)_3}{\underset{|}{\underset{O}{\underset{|}{CH}}}}-\right]_x \left[-CH_2-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-\right]_y$$

где x — степень замещения; $n = x + y$.

Реакция поливинилового спирта с триэтиламиносиланосиланом (ТЭАС) протекает достаточно быстро при хорошей предварительной активиации поливинилового спирта. Степень замещения гидроксильных групп зависит от избытка аминосилана и продолжительности

* ДМФАС — диметилфениламиносилан.

синтеза. Синтез следует проводить в защищенном от влаги сосуде, так как триэтиламиносилан легко гидролизуется. В результате реакции получают сополимер, содержащий как триэтилсилильные, так и гидроксильные группы.

Задание

1. Определить выход и состав сополимера при получении триэтилсилильного эфира поливинилового спирта при 100° С в условиях одного из следующих вариантов:

1) мольное отношение ПВС : ТЭАС = 1 : 2,8; продолжительность реакции 7, 10 или 12 *ч*;

2) мольное отношение ПВС : ТЭАС = 1 : 4,5; продолжительность реакции 12 *ч*.

2. Определить растворимость полученных продуктов в воде, пиридине, этилацетате, бензоле, ацетоне, бензине и петролейном эфире.

Форму записи результатов см. в Работе № 134.

Реактивы

Поливиниловый спирт (щелочного гидролиза), 1 *г*
Триэтиламиносилан свежеперегнанный — по заданию
Пиридин перегнанный, 40 *мл*
Петролейный эфир, 150 *мл*
Диоксан, 10—15 *мл*
Ацетон, 50 *мл*

Приборы

Прибор (см. рис. 65)
Масляная баня с терморегулятором
Колба емкостью 50 *мл*
Стакан емкостью 500 *мл*
Чашка Петри
Хлоркальциевые трубки

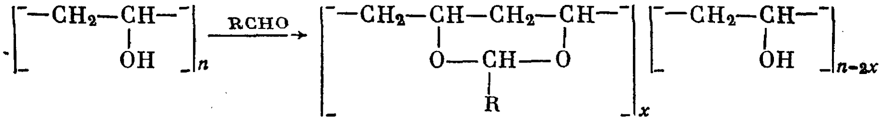
Проведение опыта

Поливиниловый спирт активируют пиридином в реакционной колбе в течение 2 *ч* при 100° С. В реакционную смесь через капельную воронку по каплям вводят триэтиламиносилан при хорошем перемешивании в течение 15—20 *мин*. В первый период (1—1,5 *ч*) происходит частичное замещение гидроксильных групп и сильное нарастание вязкости, а затем полная гомогенизация смеси. Обычно это наблюдается при степени замещения 12—18 мол. %. Реакцию продолжают еще 6—7 *ч*, а затем раствор медленно выливают в петролейный эфир. Каучукоподобную массу отделяют на фильтре и очищают переосаждением из 5—8%-ного диоксанового раствора в десятикратное количество смеси ацетон — вода (1 : 1 по объему).

Полимер подсушивают на воздухе, а затем в вакуум-шкафу при 20° С, после чего анализируют на содержание кремния и гидроксильных групп и рассчитывают его состав.

Работа № 138

Получение поливинилацеталей



Ниже приведены рецептуры для получения поливинилацеталей (в вес. ч.):

Форма записи результатов

Загрузка					Мольное отношение $\frac{RCHO}{ПВС}$	Выход ацеталя		Состав ацеталя					
			HCl (H_2SO_4)					вес. %			мол. %		
ПВС, г	RCHO, г	Формалин (концентрация), г	г	% (от загрузки)		г	%	ацетальные группы	ВС	ВА	ацетальные группы	ВС	ВА

	I	II	III
Поливиниловый спирт	100	100	100
Вода дистиллированная	1200—1400	1200—1400	1200—1400
Паральдегид	26,4 или 33	—	—
Масляный альдегид, свежеперегнанный	—	98,2 или 122,5	—
Бензальдегид, свежеперегнанный	—	—	144 или 170
Na-соль карбоксиметилцеллюлозы *	0,2	0,2	0,2
HCl ($\rho = 1,19$) *	3,5	—	3,0
H_2SO_4 ($\rho = 1,84$) *	—	3,0	—

* Количества Na-соли карбоксиметилцеллюлозы и катализаторов приведены в весовых процентах по отношению к суммарному количеству реакционной смеси.

Задание

1. Рассчитать количество реагентов в соответствии с рецептурой, исходя из 10 *г* поливинилового спирта.

2. Рассчитать мольное отношение RCHO : ПВС при заданной рецептуре.

3. Определить: а) выход ацеталя (в *г* и % от теоретического); б) весовой и мольный состав ацеталя; в) растворимость ацеталя.

4. Рассчитать степень замещения гидроксильных групп на ацетальные.

Проведение опыта

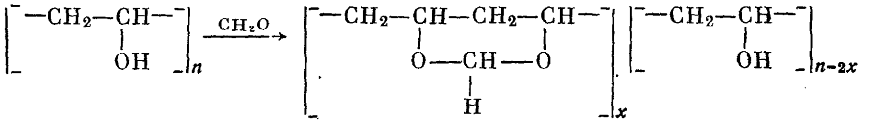
В реакционную колбу загружают воду, нагревают ее до 70—80° С и добавляют Na-соль карбоксиметилцеллюлозы. После растворения соли при перемешивании порциями (по мере растворения) вводят поливиниловый спирт. К охлажденному до 40° С раствору добавляют

катализатор (H_2SO_4 применяют в виде 20—30%-ного раствора) и после перемешивания вводят заданное количество альдегида. Ацеталирование проводят при интенсивном перемешивании при 60° С в течение 5—6 *ч*. После охлаждения ацеталь отфильтровывают, промывают в колбе при перемешивании теплой водой (40° С) до отсутствия ионов Cl^- (проба с $AgNO_3$) или SO_4^{2-} (проба с $BaCl_2$), подсушивают на воздухе, а затем сушат в вакуум-шкафу при 40—45° С до постоянной массы.

В полимере определяют содержание звеньев ацеталя и винилового спирта и рассчитывают его состав.

Работа № 139

Получение поливинилформаля в водной среде



Задание и форму записи результатов см. в Работе № 138.

Реактивы

Поливиниловый спирт, 10 *г*
Формальдегид, 9,2 или 13,8 *г*
Дистиллированная вода, 120—140 *г*
HCl (ρ = 1,19), 3,5% (от суммарной загрузки)
$AgNO_3$, 1% раствор

Приборы

Прибор (см. рис. 46)
Воронка Бюхнера
Колба Бунзена
Чашка Петри

Проведение опыта

В реакционную колбу загружают воду, нагревают ее до 70—80° С и при перемешивании порциями (по мере растворения) добавляют поливиниловый спирт. В полученный раствор при 60° С загружают формалин, а затем HCl. Ацеталирование проводят при интенсивном перемешивании по следующему режиму:

Температура, °С	60	от 60 до 75	от 75 до 90	90
Время, *ч*	2	2	1,5	1

Ацеталь отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают в колбе теплой водой (35—40° С) при перемешивании до отсутствия иона хлора (проба с $AgNO_3$) и альдегида. Подсушенный на воздухе продукт сушат до постоянной массы при 50—55° С в вакуум-шкафу, анализируют и рассчитывают состав ацеталя.

Примечание. Для получения мелкодисперсного поливинилформаля добавляют 0,2% (от суммарной загрузки) Na-соли карбоксиметилцеллюлозы, которую растворяют в воде перед растворением поливинилового спирта.

Работа № 140

Получение поливинилформаля в спиртовой среде

Задание и форму записи результатов см. в Работе № 138.

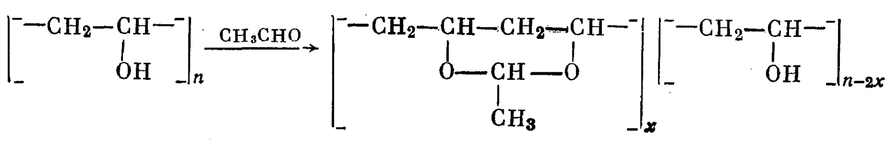
Реактивы	Приборы
Поливиниловый спирт, 10 *г*	Прибор (см. рис. 46)
Этиловый спирт, 45 *г*	Стакан емкостью 50 *мл*
Формальдегид, 4,1 *г*	Воронка Бюхнера
H_2SO_4 ($\rho = 1,84$), 0,15 *г*	Колба Бунзена
$BaCl_2$, 10% раствор	

Проведение опыта

В реакционную колбу помещают этиловый спирт, формалин и катализатор и при перемешивании добавляют поливиниловый спирт. Суспензию перемешивают в течение 5 *мин*, после чего постепенно нагревают на водяной бане до 70—75° С и проводят ацеталирование при этой температуре до образования прозрачного раствора. Из охлажденного раствора поливинилформаль осаждают при перемешивании в воду и промывают до отсутствия ионов SO_4^{2-} (проба с $BaCl_2$) и альдегида. Полимер подсушивают на воздухе, а затем сушат при 50—55° С в вакуум-шкафу, анализируют и рассчитывают состав ацеталя.

Работа № 141

Получение поливинилэтилаля



Задание и форму записи результатов см. в Работе № 138.

Реактивы	Приборы
Поливиниловый спирт, 10 *г*	Прибор (см. рис. 46)
Этиловый спирт, 67 *г*	Стакан емкостью 1000 *мл*
Ацетальдегид, 7 *г*	Воронка Бюхнера
H_2SO_4 ($\rho = 1,84$), 0,15 *г*	Колба Бунзена
$BaCl_2$, 10% раствор	Чашка Петри

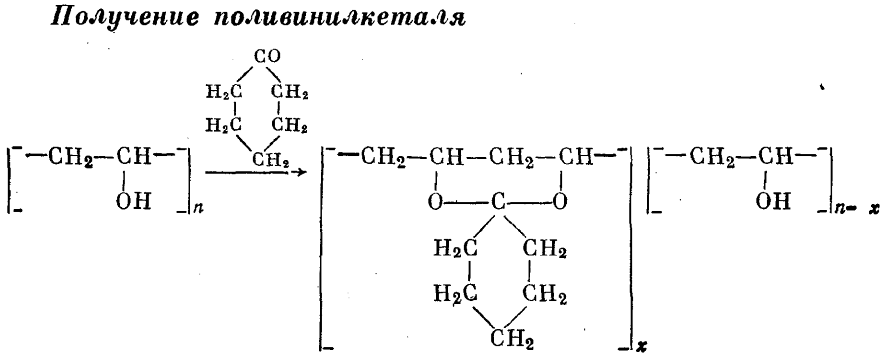
Проведение опыта

В реакционную колбу загружают этиловый спирт и серную кислоту, охлаждают смесь в бане со льдом до 3—5° С и при перемешивании вводят частями поливиниловый спирт. Через несколько минут перемешивания из охлаждаемой капельной воронки постепенно добавляют ацетальдегид (температура при этом не должна быть выше

5° C). Суспензию перемешивают при 5° C в течение 30 *мин*, после чего убирают баню со льдом. Когда температура реакционной смеси достигнет комнатной, нагревают колбу на водяной бане до 70—75° C и проводят ацеталирование при этой температуре до получения прозрачной массы. Охлажденный раствор ацеталя осаждают при перемешивании в воду и промывают теплой водой (50—55° C) до отсутствия ионов SO_4^{2-} (проба с $BaCl_2$). Полимер подсушивают на воздухе, а затем сушат в вакуум-шкафу при 40—45° C до постоянной массы, анализируют и рассчитывают состав ацеталя.

Работа № 142

Получение поливинилкеталя



Задание и форму записи результатов см. в Работе № 138.

Рецептура*	Приборы
Поливиниловый спирт, 100 вес. ч.	Прибор (см. рис. 46)
Дистиллированная вода, 1200—1400 вес. ч.	Воронка Бюхнера
Циклогексанон, 223—335 вес. ч.	Колба Бунзена
HCl (ρ = 1,19), 1% от суммарной загрузки	Чашка Петри
$AgNO_3$, 1% раствор	

* Необходимые количества реактивов рассчитывают, исходя из 10—20 *г* ПВС.

Проведение опыта

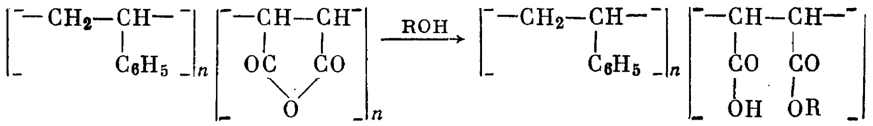
В реакционной колбе нагревают до 70—80° C заданное количество воды и порциями (по мере растворения) добавляют при перемешивании поливиниловый спирт. Полученный раствор охлаждают до 50° C и в колбу вносят заданное количество циклогексанона и соляной кислоты. Кеталирование проводят при 45—50° C при интенсивном перемешивании в течение 5—6 *ч*.

После охлаждения кеталь отфильтровывают на воронке Бюхнера и многократно промывают в колбе водой при перемешивании до отсутствия циклогексанона и ионов Cl^- (проба с $AgNO_3$). Промытый

кеталь отфильтровывают на воронке Бюхнера, подсушивают на воздухе, периодически перемешивая, затем сушат в вакуум-шкафу при 55—60° С до постоянной массы, анализируют и рассчитывают состав кеталя.

Работа № 143

Этерификация сополимера стирола и малеинового ангидрида



Задание

1. Определить влияние продолжительности реакции (2, 4, 6 и 8 *ч*) на степень этерификации сополимера стирола и малеинового ангидрида (МА) бутиловым спиртом при 150—160° С, мольном отношении бутиловый спирт : малеиновый ангидрид = 4 : 1 и концентрации исходных веществ в циклогексаноне 20%.

2. Определить растворимость конечных продуктов реакции в воде, ацетоне, этилацетате, бутилацетате, этилцеллозольве, циклогексаноне, скипидаре, хлороформе, толуоле.

3. На основании полученных данных построить график зависимости степени этерификации от продолжительности реакции.

Форма записи результатов

Загрузка					Температура, °C	Время, *мин*	Выход		Кислотное число, *мг* KOH/*г*
Сополимер		Бутиловый спирт	Растворитель						
г	%	*моль* на 1 *моль* МА	*г*	%			*г*	%	

Реактивы	Приборы
Сополимер стирола и малеинового ангидрида состава 1 : 1, 15 *г*	Прибор (см. рис. 65)
Бутиловый (или октиловый) спирт — По заданию	Пипетка емкостью 20 *мл*
Циклогексанон — По заданию	Стаканы емкостью 300 *мл*
KOH, 0,1 н. раствор	Воронка
Петролейный эфир, 150—250 *мл*	Чашка Петри или часовое стекло
	Бюретка емкостью 25 *мл*

Проведение опыта

В колбу прибора (см. рис. 65) помещают сополимер и заданное количество циклогексанона, нагревают содержимое колбы до 80—100° С и хорошо перемешивают. Через 30—60 *мин* образуется гомогенный раствор, к которому постепенно из капельной воронки

приливают спирт и быстро повышают температуру до 150° С. Капельную воронку снимают и в дальнейшем этот тубус используют для отбора проб.

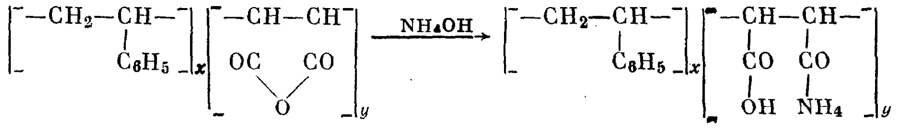
Через 2, 4, 6 и 8 *ч* после начала реакции (достижение температуры 150° С) отбирают пробы реакционной массы по 20 *мл* и переносят их в стакан с петролейным эфиром (50—80 *мл*). Осажденный сополимер отделяют на фильтре, промывают на воронке новой порцией петролейного эфира, переносят в чашку Петри (или на часовое стекло) и сушат до постоянной массы при 20° С и остаточном давлении 5—20 *мм рт. ст.*

Определяют кислотное число сополимера и рассчитывают его состав.

Работа № 144

Получение сополимера стирола и аммонийной соли малеиновой кислоты

Сополимер стирола и малеинового ангидрида состава 1 : 1 с трудом растворим в циклогексаноне, пиридине и нерастворим в воде, но его можно сделать водорастворимым при обработке аммиаком.



Задание

Получить водорастворимый сополимер и определить вязкость его 1%-ного водного раствора, а также растворимость в спирте и этилацетате.

Реактивы	Приборы
Стирол (СТ), Малеиновый ангидрид (МА) — 2,2 *г* (мольное отношение СТ : МА = 1 : 1)	Прибор (см. рис. 65)
Ксилол, 20 *мл*	Делительная воронка
Дистиллированная вода, 15 *мл*	Колба плоскодонная
Аммиак, 28% раствор, 18 *мл*	Чашка Петри
Перекись бензоила, 1 вес. % (от мономера)	Стакан емкостью 500 *мл*
Ацетон, 150 *мл*	Колба Бунзена
	Воронка Бюхнера

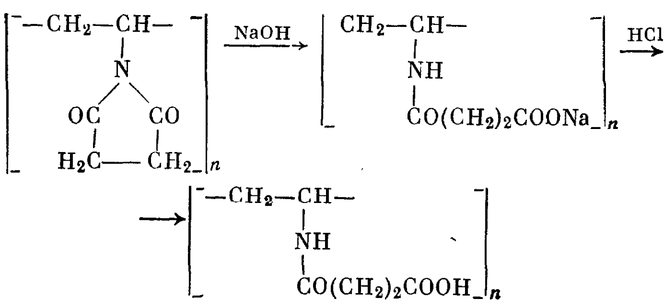
Проведение опыта

В колбе с мешалкой растворяют в ксилоле стирол и малеиновый ангидрид (в мольном отношении 1 : 1) и при перемешивании вводят перекись бензоила. При температуре 60—70° С за 2—3 *ч* образуется сополимер, который выпадает в осадок. В ту же колбу добавляют дистиллированную воду и водный раствор аммиака. Смесь нагре-

вают при энергичном перемешивании в течение 10—15 *мин* при 90° С и затем выдерживают без перемешивания для полного охлаждения (15—20° С). При этом образующаяся аммонийная соль сополимера переходит в водный раствор. Ксилольный слой отделяют в делительной воронке, а водный раствор сополимера медленно выливают в стакан с ацетоном при перемешивании. Сополимер осаждается, его отделяют на воронке Бюхнера, промывают ацетоном и сушат в вакуум-шкафу при 30—40° С до постоянной массы.

Работа № 145

Получение поливиниламидоянтарной кислоты



Задание

1. Определить выход поликислоты (в вес. %).

2. Определить растворимость полимера в различных растворителях.

3. Определить содержание карбоксильных групп в поликислоте методом потенциометрического титрования.

4. Определить характеристическую вязкость поликислоты в 0,5 н. растворе едкого натра и рассчитать молекулярный вес поликислоты по формуле: $[\eta] = 0{,}09 \cdot 10^{-2}\ M^{0{,}5}$.

5. Установить зависимость приведенной вязкости от концентрации полимера в водном растворе.

Форма записи результатов

Загрузка		Температура, °С	Время, ч	Выход поликислоты, вес. %	Характеристика поликислоты	
Поливинилсукцинимид, г	NaOH, г				Содержание СООН-групп, %	[η]

Реактивы

Поливинилсукцинимид, 3 *г*
NaOH (5% раствор), 40 *мл*
Этиловый спирт, 250 *мл*
Метиловый спирт, 250 *мл*
Ацетон, 400 *мл*
HCl (ρ = 1,19), 3—4 *мл*

Приборы

Прибор (см. рис. 46)
Стакан емкостью 150—300 *мл*
Воронка Бюхнера
Колба Бунзена
Термометр
Капельная воронка

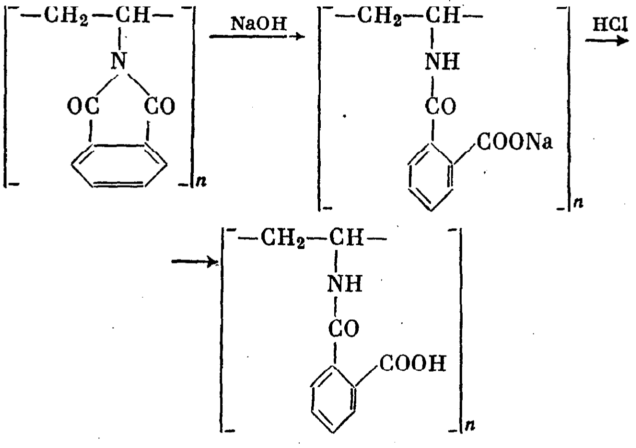
Проведение опыта

Навеску поливинилсукцинимида загружают в колбу, приливают необходимое количество раствора едкого натра, включают мешалку и нагревают смесь при 60° С в течение 1 *ч*. Затем раствор охлаждают и выделяют натриевую соль поливиниламидоянтарной кислоты (ПВАЯК) путем постепенного осаждения раствора из капельной воронки в этиловый спирт. После двукратной промывки от щелочи спиртом (по 50 *мл*) соль ПВАЯК отделяют фильтрованием на воронке Бюхнера и сушат при 60° С и остаточном давлении 5—15 *мм рт. ст.* для удаления спирта.

В стеклянном стакане приготовляют 3—5% водный раствор натриевой соли ПВАЯК и при перемешивании по каплям приливают соляную кислоту. Если концентрация образующегося при реакции хлористого натрия будет большой, то ПВАЯК выделяется из раствора в виде светло-желтой липкой массы. Ее переосаждают из метанольного раствора в ацетон, многократно промывают на воронке Бюхнера и сушат в вакуум-шкафу при 20° С до постоянной массы.

Работа № 146

Получение поливинилфталаминовой кислоты



Задание

1. Определить выход поливинилфталаминовой кислоты (ПВФАК) (в вес. %).

2. Определить растворимость полимера в различных растворителях.

3. Определить содержание карбоксильных групп в поликислоте методом потенциометрического титрования.

4. Установить зависимость приведенной вязкости от концентрации в водном растворе и в 0,5 н. растворе NaCl при 20° С.

5. Определить характеристическую вязкость в 0,5 н. растворе NaCl и рассчитать молекулярный вес поликислоты по формуле: $[\eta] = 0{,}207 \cdot 10^{-3} M^{0{,}5}$.

Форму записи результатов см. в Работе № 145.

Реактивы	Приборы
Поливинилфталимид, 2 *г*	Прибор (см. рис. 46)
NaOH (10% раствор), 33 *мл*	Стакан емкостью 150—300 *мл*
Этиловый спирт, 250 *мл*	Воронка Бюхнера
Соляная кислота (ρ = 1,19), 4 *мл*	Колба Бунзена
	Термометр

Проведение опыта

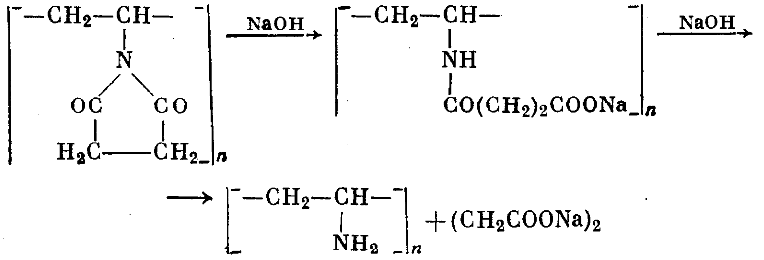
К навеске поливинилфталимида, помещенной в колбу, добавляют необходимое количество водного раствора NaOH, включают мешалку и нагревают смесь до 80° С. Через 1,5 *ч* раствор охлаждают и выделяют натриевую соль ПВФАК осаждением в этиловый спирт. Ее отделяют от спирта и после трехкратной промывки от щелочи горячим спиртом (порциями по 20 *мл*) сушат в вакуум-шкафу при 50—70° С.

В стеклянном стакане приготовляют 5% водный раствор натриевой соли ПВФАК и при перемешивании по каплям приливают из капельной воронки концентрированную соляную кислоту. Поликислота выделяется в виде белого порошка, а образующийся при реакции хлористый натрий остается в растворе. ПВФАК отфильтровывают, промывают водой и сушат в вакуум-шкафу при 50—70° С до постоянной массы.

Работа № 147

Получение поливиниламина гидролизом поливинилсукцинимида

Поливиниламин получают гидролизом поливинилсукцинимида водным раствором едкого натра:



Синтез осуществляется в две стадии:

1) получение низкомолекулярного поливинилсукцинимида полимеризацией винилсукцинимида в присутствии флуорена как активного переносчика цепи;

2) омыление поливинилсукцинимида 40% водным раствором едкого натра.

Получение поливинилсукцинимида

Задание

1. Определить выход полимера (в *г* и вес. %).
2. Определить растворимость в воде и различных органических растворителях.
3. Определить характеристическую вязкость в хлороформе при 20° С.
4. Определить содержание азота по Кьельдалю.

Реактивы	Приборы
Винилсукцинимид, 5 *г*	Стеклянная ампула диаметром 20—22 *мм* и длиной 200—250 *мм*
Флуорен, 0,25 *г*	Капиллярная воронка
Перекись бензоила, 0,2 *г*	Колба плоскодонная емкостью 150 *мл*
Толуол, 300—400 *мл*	Стеклянный стакан емкостью 250—300 *мл*
	Чашка Петри
	Жидкостный термостат с терморегулятором

Проведение опыта

Навески винилсукцинимида, флуорена и перекиси бензоила растворяют в 50 *мл* толуола. Приготовленный раствор заливают в тщательно очищенную и высушенную ампулу, которую затем запаивают. Полимеризацию проводят при 80° С в течение 6 *ч*, после чего ампулу извлекают из термостата, охлаждают на воздухе и осторожно вскрывают. Содержимое ампулы (порошок в толуоле) переносят в стакан и тщательно промывают толуолом. Затем полимер сушат в вакуум-шкафу при 60° С.

Гидролиз поливинилсукцинимида

Задание

1. Определить выход полимера (в *г* и вес. %).
2. Определить растворимость полимера.
3. Установить зависимость приведенной вязкости от концентрации хлоргидрата поливиниламина в 0,5 н. водном растворе NaCl.
4. Определить содержание азота по Кьельдалю.

Реактивы

Поливинилсукцинимид, 7 *г*
NaOH (40% раствор), 100 *мл*
HCl (20% раствор), 50—70 *мл*
Этиловый спирт, 200 *мл*

Приборы

Прибор (см. рис. 46)
Стеклянный стакан емкостью 300 *мл*
Колба плоскодонная емкостью 150 *мл*
Чашка Петри
Воронка Бюхнера
Колба Бунзена
Капельная воронка

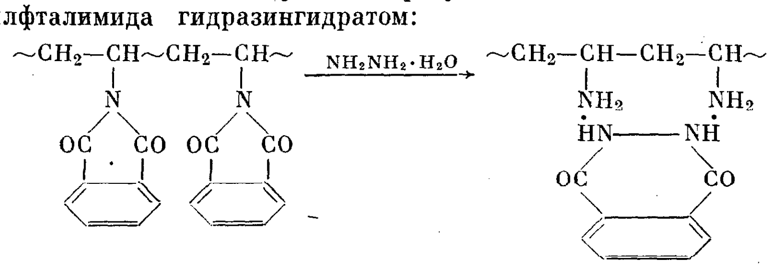
Проведение опыта

К навеске поливинилсукцинимида приливают необходимое количество раствора едкого натра и нагревают смесь при перемешивании в течение 30 *ч* при 80—85° С. Вскоре весь полимер растворяется и раствор приобретает желтоватый цвет. К концу реакции образуются два слоя. После охлаждения смеси верхний слой (вязкую жидкость желтого цвета) отделяют методом декантации и постепенно выливают в стакан, содержащий 50—70 *мл* соляной кислоты. При этом выделяется хлористоводородная соль поливиниламина в виде белых хлопьев. Ее отделяют фильтрованием на воронке Бюхнера, промывают на фильтре этиловым спиртом (порциями по 40—50 *мл*) и сушат в вакуум-шкафу при 60° С до постоянной массы.

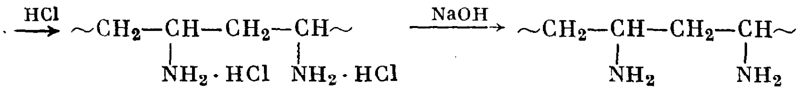
Работа № 148

Получение поливиниламина сольволизом поли-N-винилфталимида гидразингидратом

Поливиниламин получают в результате сольволиза поли-*N*-винилфталимида гидразингидратом:



поли-*N*-винилфталимид (ПВФИ) — фталилгидразидная соль поливиниламина (ФГ соль ПВАМ)



хлоргидрат поливиниламина (ПВАМ HCl) — поливиниламин (ПВАМ)

Получение фталилгидразидной соли поливиниламина

Задание

1. Определить выход соли (в вес. %).
2. Определить растворимость в различных растворителях.
3. Определить содержание азота по Кьельдалю.

Реактивы	Приборы
ПВФИ, 10 *г*	Прибор (см. рис. 46)
Гидразингидрат, 50 *мл*	Кристаллизатор
Этиловый спирт, 300 *мл*	Капельная воронка
	Колбонагреватель
	Чашка Петри

Проведение опыта

В колбу загружают ПВФИ и гидразингидрат и нагревают ее на колбонагревателе в течение 4 *ч* при 105—110° С. Полученный вязкий зеленоватого цвета раствор, содержащий ФГ соль ПВАМ и ФГ соль гидразингидрата, охлаждают до комнатной температуры и постепенно при перемешивании выливают в этиловый спирт. ФГ соль ПВАМ осаждается в виде каучукоподобной массы. После этого осадитель сливают методом декантации, полимер промывают свежей порцией спирта (50 *мл*), извлекают из кристаллизатора и после измельчения сушат в вакуум-шкафу при 60° С для удаления растворителя.

Получение хлоргидрата поливиниламина

Задание

1. Определить выход хлоргидрата (в вес. %).
2. Определить растворимость в воде и органических растворителях.
3. Определить зависимость приведенной вязкости от концентрации водных растворов ПВАМ·HCl и в 0,5 н. растворе NaCl.
4. Определить содержание азота по Кьельдалю.

Реактивы	Приборы
ФГ соль ПВАМ, 5 *г*	Двухгорлая колба емкостью 250 *мл*
HCl (концентрированная), 50 *мл*	Обратный холодильник
	Термометр
	Колбонагреватель
	Лабораторная центрифуга
	Капельная воронка
	Стеклянные стаканы емкостью 500 *мл*

Проведение опыта

Хорошо измельченную ФГ соль ПВАМ помещают в колбу, приливают соляную кислоту и после присоединения холодильника кипятят смесь на колбонагревателе при 100° С в течение 3 *ч*. После этого содержимое колбы охлаждают до комнатной температуры. Так как реакция протекает гетерогенно, реакционная смесь содержит твердую и жидкую фазы, которые разделяют, сливая методом декантации жидкую часть. К осадку, содержащему ПВАМ·HCl, фталилгидразид и хлоргидрат гидразингидрата, приливают 20—25 *мл*

дистиллированной воды, смесь слегка взбалтывают и быстро сливают воду. После второй промывки осадок растворяют в свежей порции воды. При этом в раствор переходит ПВАМ·HCl, а низкомолекулярные продукты реакции остаются в нерастворимом мелкодисперсном состоянии.

Разделение продуктов осуществляют путем центрифугирования при n = 5—8 тыс. *об/мин*. Полученный при этом раствор постепенно из капельной воронки при перемешивании выливают в 15—20-кратный избыток этилового спирта. При этом ПВАМ·HCl осаждается в виде белого порошка или хлопьев. Полимер отделяют фильтрованием на воронке Бюхнера, промывают свежей порцией спирта (30 *мл*) и сушат в вакуум-шкафу при 60° С до постоянной массы.

Выделение поливиниламина

Задание

1. Определить выход ПВАМ (в вес. %).
2. Определить растворимость ПВАМ.
3. Установить зависимость приведенной вязкости от концентрации водных растворов ПВАМ в 0,5 н. растворе NaCl.
4. Определить содержание первичных аминогрупп в полимере по методу Ван-Слайка.

Реактивы	Приборы
ПВАМ·HCl, 2 *г*	Колба емкостью 250 *мл* с пришлифованной пробкой
NaOH, 1 *г*	Лабораторная качалка
Этиловый спирт (абсолютированный), 20 *мл*	Диализатор
Ацетон	

Проведение опыта

В колбу помещают ПВАМ·HCl, приливают 20 *мл* свежеприготовленного спиртового раствора едкого натра и выдерживают смесь при непрерывном встряхивании в течение 12 *ч* при комнатной температуре. По мере нейтрализации полимер переходит в раствор, а в осадке остается хлористый натрий. Для лучшего отделения спиртового раствора поливиниламина от хлористого натрия раствор выдерживают сутки, после чего сливают, центрифугируют и очищают диализом через целлофановую мембрану в дистиллированной воде.

Для диализа спиртовый раствор ПВАМ наливают в мешок из целлофановой пленки, которую для придания пластичности предварительно замачивают на 30—60 *мин* в воде. Мешок с раствором полимера прикрепляют к лабораторному электромотору и опускают в сосуд с дистиллированной водой, которую периодически или непрерывно меняют. Число оборотов мотора не должно превышать 30—40 *об/мин*.

В результате диализа раствор ПВА постепенно освобождается от низкомолекулярных примесей (NaOH и NaCl), которые диффундируют в растворитель. О полноте диализа судят по отсутствию в растворителе NaOH (проба с фенолфталеином) и ионов Cl^- (проба с $AgNO_3$). Обычно диализ заканчивается через 12—16 *ч*.

После диализа раствор ПВАМ концентрируют при 50° С и остаточном давлении 6 *мм рт. ст.* и выливают в безводный ацетон. Полимер осаждается в виде каучукоподобной массы, которую сушат над гранулированным едким натром в вакуум-эксикаторе при 20° С.

Примечание. В связи с тем, что чистый поливиниламин — гигроскопичен и при хранении на воздухе поглощает пары воды и углекислый газ, рекомендуется не выделять его в чистом виде, а хранить в виде водно-спиртовых растворов (после диализа и концентрирования).

Глава XII

Получение синтетических ионитов

Работа № 149

Получение анионита на основе сополимера стирола и дивинилбензола

Анионит получают в три стадии:

1) получение сополимера стирола и дивинилбензола (продолжительность сополимеризации 3 *ч*; реактивы, приборы и методику см. в Работе № 121);

2) хлорметилирование сополимера стирола и дивинилбензола;

3) аминирование хлорметилированного сополимера.

Получение сополимера стирола и дивинилбензола

Продолжительность сополимеризации 3 *ч*. Реактивы и приборы, а также методику проведения опыта см. в Работе № 122.

Хлорметилирование сополимера стирола и дивинилбензола

Реактивы

Сополимер стирола и дивинилбензола (гранулированный), 10 *г*
Монохлорметиловый эфир, 50 *г*
$SnCl_2$, 3 *г*
$AgNO_3$, 1% раствор
Этиловый спирт

Приборы

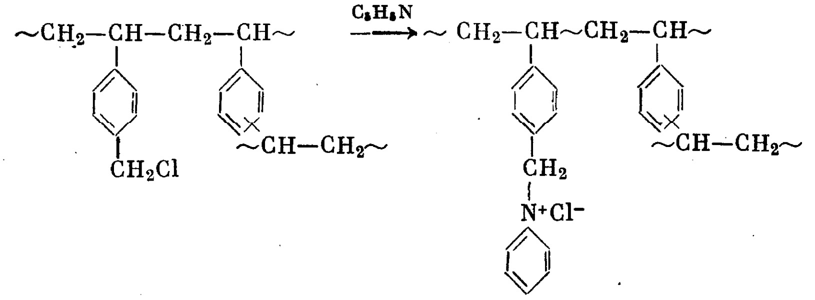
Трехгорлая колба емкостью 250 *мл* с герметичным затвором, механической мешалкой, обратным холодильником и термометром
Водяная баня
Воронка Бюхнера
Колба Бунзена

Проведение опыта

В колбу загружают гранулы сополимера, приливают 20 *мл* монохлорметилового эфира и выдерживают для набухания в течение 3 *ч* при комнатной температуре. После этого приливают остальное количество монохлорметилового эфира, добавляют катализатор и проводят процесс при 60° С в течение 6 *ч*. После этого полученный продукт переносят на воронку Бюхнера, тщательно промывают

водой, а затем этиловым спиртом до исчезновения в промывном спирте ионов хлора (проба с $AgNO_3$). Промытый продукт сушат в термошкафу при 80° С.

Аминирование хлорметилированного сополимера



Задание

1. Рассчитать содержание аминированных звеньев в сополимере (в вес. и мол. %) по содержанию азота (методу Кьельдаля).

2. Определить статическую обменную емкость ионита по 0,1 н. раствору $HCl(COE_{HCl})$.

Форма записи результатов

Навеска анионита, *г*	Количество 0,1 н. HCl, добавленной к пробе, *мл*	Время выдержки, *ч*	Количество фильтрата, взятого для титрования, *мл*	Количество 0,1 н. NaOH, пошедшего на титрование, *мл*	COE_{HCl}, *мг-экв/г*

Реактивы

Хлорметилированный сополимер стирола и дивинилбензола, 10 *г*
Пиридин, 20 *г*

Приборы

Прибор (см. рис. 59)
Воронка Бюхнера
Колба Бунзена
Чашка Петри

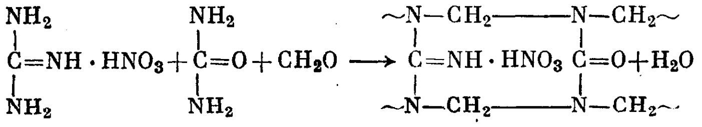
Проведение опыта

В реакционный сосуд загружают хлорметилированный сополимер стирола и дивинилбензола, приливают пиридин, включают мешалку и нагревают реакционную смесь на глицериновой бане при 100° С в течение 4 *ч*. После этого содержимое колбы охлаждают до комнатной температуры и извлекают аминированный сополимер. Продукт промывают на воронке Бюхнера вначале водой, подкисленной соляной кислотой, для удаления избытка пиридина, а затем чистой водой до нейтральной реакции промывных вод и исчезновения запаха пиридина.

Промытый продукт сушат в термошкафу при 90° С в течение 2—3 *ч*.

Работа № 150

Получение анионита на основе мочевины и гуанидина



Задание

1. Определить выход анионита (в *г* и % от теоретического).
2. Определить статическую обменную емкость анионита по 0,1 н. раствору $HCl(COE_{HCl})$. Форму записи результатов см. в Работе № 149.

Реактивы

- Нитрат гуанидина, 61 *г* (0,5 *моль*)
- Мочевина, 90 *г* (1,5 *моль*)
- Формалин (технический, 36%-ный), 225 *мл* (3 *моль*)
- HCl (5% раствор), 25 *мл*
- NaOH, 10% раствор
- Универсальный индикатор

Приборы

- Колба круглодонная емкостью 500 *мл*
- Обратный холодильник
- Стакан химический емкостью 150—300 *мл*
- Фарфоровая ступка
- Капельная воронка емкостью 100—150 *мл*
- Водяная баня

Проведение опыта

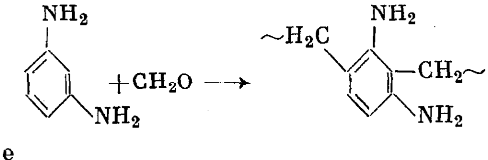
В колбу загружают необходимое количество формалина и нейтрализуют его раствором едкого натра по универсальному индикатору. Затем в колбу вносят гуанидин, мочевину, приливают по каплям раствор едкого натра до pH = 7,5—8 и нагревают содержимое колбы в течение 3 *ч* на кипящей водяной бане с обратным холодильником. В процессе нагревания вводят дополнительно 30—50 *мл* раствора едкого натра.

Реакционную массу переносят в химический стакан и подкисляют раствором до pH = 2,5—3, энергично перемешивая смесь. При этом жидкость в течение 15—20 *мин* превращается в гель.

Через 6—8 *ч* гель извлекают из стакана и сушат в фарфоровой чашке вначале при 40° С в течение 48 *ч*, а затем при 70—80° С в течение 24 *ч*. Полученную смолу измельчают в фарфоровой ступке и отбирают для дальнейших испытаний фракцию с диаметром частиц 0,1—1 *мм*.

Работа № 151

Получение анионита на основе м-фенилендиамина



Задание

1. Определить выход анионита (в *г* и % от теоретического).
2. Определить содержание азота по Кьельдалю.
3. Определить статическую обменную емкость по 0,1 н. раствору $HCl(COE_{HCl})$.

Форму записи результатов см. в Работе № 149.

Реактивы	Приборы
м-Фенилендиамин, 54,7 *г* (0,5 *моль*)	Стаканы химические емкостью 200—300 *мл*
HCl (ρ = 1,19), 49 *г* (0,5 *моль*)	Термометр
Формалин (технический, 36%-ный), 95 *мл* (1,14 *моль*)	Фарфоровая ступка
	Фарфоровая чашка
	Воронка Бюхнера
	Колба Бунзена

Проведение опыта

В стакан помещают 70 *мл* воды, мелкоизмельченный *м*-фенилендиамин, соляную кислоту и перемешивают смесь до полного растворения. После этого добавляют кусочки льда для охлаждения раствора до 7—11° С. В другой стакан вливают необходимое количество формалина и охлаждают его добавлением льда до 0—3° С. После этого формалин быстро выливают в раствор *м*-фенилендиамина, энергично перемешивая содержимое стакана. При этом наблюдается быстрое повышение температуры, вязкость смеси нарастает и происходит гелеобразование.

Полученный гель темно-коричневого или черного цвета охлаждают, извлекают из стакана, измельчают в фарфоровой ступке, промывают на воронке Бюхнера водой и сушат в термошкафу при 80—90° С в течение 10—15 *ч*. Высушенный гель измельчают в ступке и отбирают для испытаний фракцию с диаметром частиц 0,4—2 *мм*.

Работа № 152

Получение анионита на основе сополимера N-винилфталимида и дивинилбензола

Анионит приготовляют в три стадии:

1) получение сополимера винилфталимида и дивинилбензола в суспензии;

2) гидразинолиз сополимера гидразингидратом;

3) ацидолиз фталилгидразидной соли сополимера виниламина с дивинилбензолом концентрированной соляной кислотой.

Последние две стадии обычно совмещают.

Получение сополимера винилфталимида и дивинилбензола в суспензии

Задание

1. Определить выход сополимера (в вес. %).
2. Рассчитать весовой и мольный состав сополимера по содержанию азота (метод Кьельдаля).

Реактивы	Приборы
Винилфталимид, 30 *г*	Прибор (см. рис. 59)
Дивинилбензол, 1,73 *г*	Воронка Бюхнера
Перекись бензоила, 0,15 *г*	Колба Бунзена
Дихлорэтан, 10 *мл*	Капельная воронка
Бентонитовая глина, 8 *г*	Термометр
Поливиниловый спирт (9% раствор), 0,75 *мл*	Водяная баня
Дистиллированная вода, 100 *мл*	Аппарат Сокслетта
Дихлорэтан	

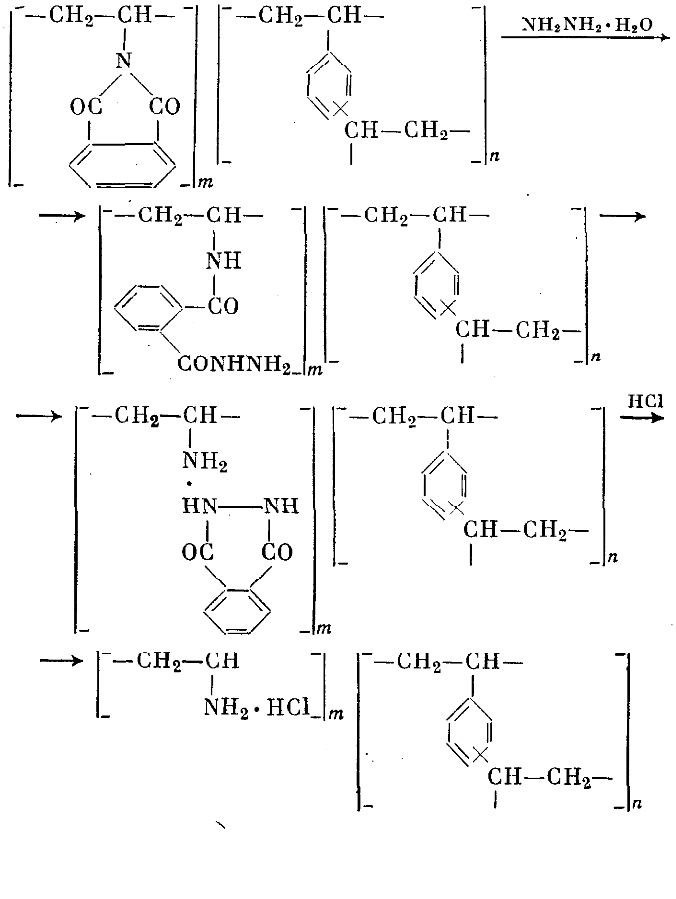
Проведение опыта

Колбу с навеской *N*-винилфталимида нагревают до 90° С и в полученный расплав при перемешивании (*n* = 300—350 *об/мин*) из капельной воронки добавляют раствор перекиси бензоила и дивинилбензола в дихлорэтане. После перемешивания в течение 10—15 *мин* вводят нагретую до 90° С суспензию бентонитовой глины в дистиллированной воде и раствор поливинилового спирта. Бисер образуется сразу же после введения последних компонентов.

Реакцию сополимеризации продолжают 7—8 *ч* при 93—95° С. Затем реакционную смесь охлаждают, гранулы отделяют на воронке Бюхнера, промывают большим количеством горячей воды и сушат на воздухе.

Для удаления примеси гомополимера *N*-винилфталимида и непрореагировавших мономеров сополимер экстрагируют дихлорэтаном в течение 12—20 *ч* в аппарате Сокслетта и сушат гранулы на воздухе.

Гидразинолиз сополимера *N*-винилфталимида и дивинилбензола гидразингидратом и ацидолиз фталилгидразидной соли сополимера виниламина и дивинилбензола



Задание

Определить статическую обменную емкость анионита по 0,1 н. раствору $HCl(СОЕ_{HCl})$.

Форму записи результатов см. в Работе № 149.

Реактивы	Приборы
Сополимер *N*-винилфталимида и дивинилбензола (гранулированный), 13 *г*	Прибор (см. рис. 46)
Гидразингидрат (100%-ный), 65 *мл*	
Соляная кислота (ρ = 1,19), 50 *мл*	

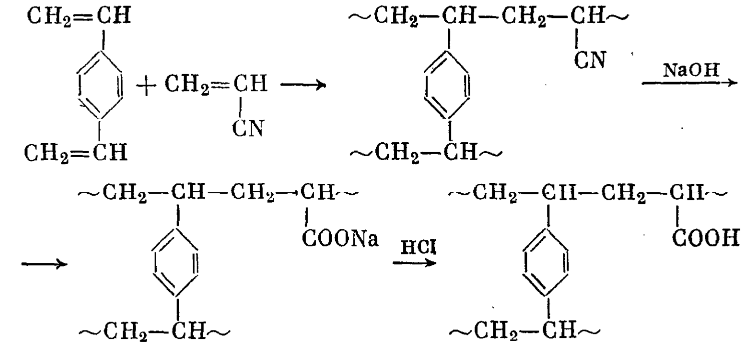
Проведение опыта

В колбу помещают гранулы сополимера и необходимое количество гидразингидрата. Смесь выдерживают в течение 1 *ч* при комнатной температуре для набухания гранул, после чего нагревают при 110—115° С в течение 10 *ч*. Затем суспензию охлаждают и отделяют гранулы от жидкой фазы на воронке Бюхнера. После тщательной промывки горячей водой гранулы сушат на воздухе, обрабатывают концентрированной соляной кислотой в течение 10 *ч* при 100—105° С, охлаждают, отделяют от кислоты, промывают горячей водой и сушат в вакуум-шкафу при 20° С.

Полученная солянокислая соль сополимера виниламина и дивинилбензола является анионообменной смолой в Cl-форме. Для перевода ее в аминную форму достаточно провести нейтрализацию 3% водным раствором едкого натра.

Работа № 153

Получение катионита на основе сополимера дивинилбензола и акрилонитрила



Задание

1. Определить выход сополимера (в *г*).
2. Определить статическую обменную емкость по 0,1 н. раствору $NaOH(СОЕ_{NaOH})$.

Форма записи результатов

Навеска катионита, *г*	Количество 0,1 н. NaOH, добавленного к пробе, *мл*	Время выдержки, *ч*	Количество фильтрата, взятого для титрования, *мл*	Количество 0,1 н. HCl, пошедшей на титрование, *мл*	СОЕ $_{NaOH}$, *мг-экв/г*

Реактивы

Акрилонитрил, 44 *г*
Дивинилбензол, 4,3 *г*
Желатина (марки фотографической), 3,7 *г*
Этиленгликоль, 30 *г*
NaCl, 6,6 *г*
Перекись бензоила, 0,08 *г*
Метиловый спирт, 200 *мл*
NaOH (30% раствор), 280 *мл*
HCl (0,5 н. раствор), 300 *мл*

Приборы

Прибор (см. рис. 65)
Стаканы химические
Воронка Бюхнера

Проведение опыта

В реакционной колбе приготовляют раствор измельченной желатины в 135 *мл* дистиллированной воды, нагревая смесь на водяной бане при 60—70° С. Затем добавляют хлористый натрий, этиленгликоль и после их растворения 20 *г* свежеперегнанного акрилонитрила. После растворения смеси при непрерывном перемешивании вводят предварительно приготовленный раствор перекиси бензоила в дивинилбензоле, 25 *г* акрилонитрила. Полимеризация продолжается 5—6 *ч* при 70—75° С.

По окончании полимеризации гранулы полимера отделяют от раствора декантацией, тщательно промывают водой, а затем метиловым спиртом. Промытый сополимер сушат на воздухе при комнатной температуре.

В колбе при непрерывном перемешивании нагревают смесь из 280 *мл* раствора едкого натра и 35 *г* полученного сополимера. Смесь выдерживают в течение 25—30 *ч* при 110° С. Выделяющийся аммиак поглощается водой или удаляется естественным путем с помощью вентиляции. По окончании гидролиза сополимер отделяют декантацией и промывают дистиллированной водой. Затем гранулы заливают 0,5 н. раствором, нагревают смесь с обратным холодильником до кипения и выдерживают при этой температуре 2 *ч*, непрерывно перемешивая содержимое колбы. После этого катионит в Н-форме промывают водой до нейтральной реакции промывных вод и сушат в вакуум-шкафу при 40° С.

Работа № 154

Получение катионита на основе сополимера N-винилсукцинимида и дивинилбензола

Катионит на основе сополимера *N*-винилсукцинимида и дивинилбензола приготовляют в две стадии:

1) получение сополимера N-винилсукцинимида и дивинилбензола в суспензии;

2) гидролиз сополимера N-винилсукцинимида и дивинилбензола.

Получение сополимера *N*-винилсукцинимида и дивинилбензола в суспензии

Задание

1. Определить выход сополимера (в вес. %).
2. Рассчитать весовой и мольный состав сополимера по содержанию азота (метод Кьельдаля).

Реактивы	Приборы
Винилсукцинимид, 30 *г*	Прибор (см. рис. 59)
Дивинилбензол, 2,75 *г*	Воронка Бюхнера
Перекись бензоила, 0,3 *г*	Колба Бунзена
Дихлорэтан, 0,15 *г*	Термометр
Бентонитовая глина, 1,32 *г*	Водяная баня
Na_2SO_4 (насыщенный раствор), 1,67 *г*	Аппарат Сокслетта
Диоксан	

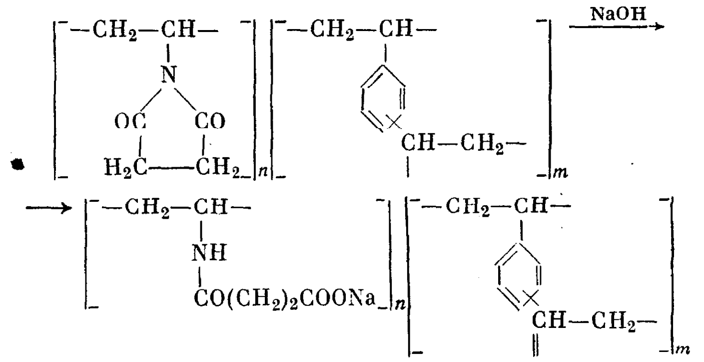
Проведение опыта

В колбу загружают навеску N-винилсукцинимида, нагревают до 80° С и добавляют в расплав из капельной воронки раствор перекиси бензоила в смеси с дивинилбензолом в дихлорэтане. После перемешивания при работающей мешалке (n = 300—350 *об/мин*) в колбу вводят нагретую до 80° С суспензию бентонитовой глины в насыщенном растворе сульфата натрия. Реакцию сополимеризации проводят при 80° С в течение 7 *ч*.

По окончании реакции содержимое колбы выливают в горячую воду, гранулы промывают горячей водой на воронке Бюхнера и сушат на воздухе.

Для удаления примеси гомополимера N-винилсукцинимида и низкомолекулярных фракций гранулы сополимера подвергают экстракции диоксаном в аппарате Сокслетта в течение 12—20 *ч*. Сушат гранулы в вакуум-шкафу при 40—50° С до постоянной массы.

Гидролиз сополимера *N*-винилсукцинимида и дивинилбензола



Задание

Определить статическую обменную емкость катионита по 0,1 н. раствору NaOH(COE_{NaOH}).

Форму записи результатов см. в Работе № 153.

Реактивы

Сополимер *N*-винилсукцинимида и дивинилбензола (гранулированный), 6 *г*
NaOH (0,5% раствор), 60 *мл*

Приборы

Трехгорлая колба емкостью 250 *мл*
Механическая мешалка
Обратный холодильник
Трубка для ввода инертного газа
Термометр
Воронка Бюхнера
Колба Бунзена
Водяная баня

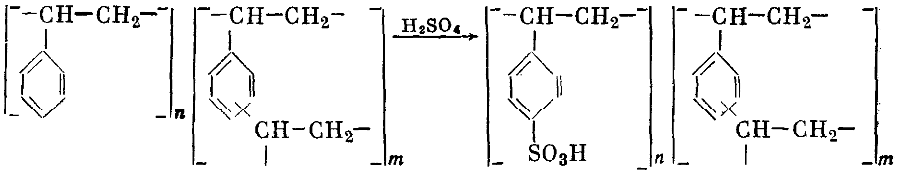
Проведение опыта

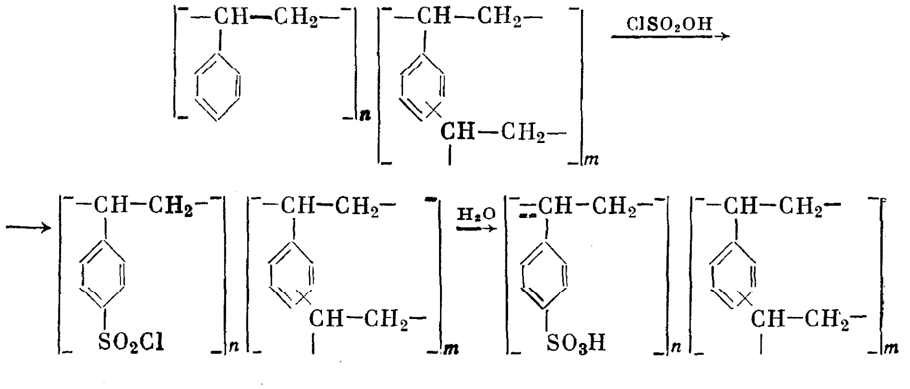
В колбу вносят гранулы сополимера, приливают раствор едкого натра и нагревают смесь в токе инертного газа (азот или аргон). Гидролиз сополимера осуществляют при 80° С в течение 30 *мин*. По окончании гидролиза содержимое колбы разбавляют дистиллированной водой и переносят на фильтр воронки Бюхнера, где гранулы отмывают от избытка щелочи до нейтральной реакции. Сушат гранулы на воздухе.

Работа № 155

Получение сильнокислотного катионита на основе сополимера стирола и дивинилбензола

Сильнокислотный катионит на основе сополимера стирола и дивинилбензола получают в результате сульфирования олеумом или хлорсульфоновой кислотой:





Задание

Определить влияние природы сульфирующего агента (5%-ного олеума и хлорсульфоновой кислоты) на статическую обменную емкость ионита.

Форму записи результатов см. в Работе № 153.

Реактивы

Сополимер стирола с дивинилбензолом (см. Работу № 122), 10 *г*
Олеум (5%-ный), 40 *г*
Дихлорэтан, 80 *г*
Хлорсульфоновая кислота, 20 *г*

Приборы

Прибор (см. рис. 65)
Фильтр Шотта № 1
Колба Бунзена

Проведение опыта

В колбу загружают сополимер стирола с дивинилбензолом, приливают дихлорэтан и выдерживают сополимер для набухания в дихлорэтане в течение 4 *ч* при комнатной температуре без перемешивания. После этого избыток дихлорэтана сливают, включают мешалку и при нагревании на водяной бане при 90° С в колбу медленно, по каплям, приливают олеум или хлорсульфоновую кислоту. Реакцию сульфирования проводят при указанной температуре в течение 5—6 *ч*, после чего сульфированный сополимер отфильтровывают на фильтре Шотта, тщательно промывают серной кислотой (40, 20 и 10%-ной концентрации), дихлорэтаном, а затем дистиллированной водой до нейтральной реакции промывной воды. Промытый катионит сушат в вакуум-шкафу при комнатной температуре.

Работа № 156

Получение катионита на основе п-фенолсульфокислоты и формальдегида

Сильнокислотный катионит (типа КУ-1) получают конденсацией *п*-фенолсульфокислоты с формальдегидом.

Задание

Определить статическую обменную емкость катионита по 0,01 н. раствору NaOH.

Реактивы

Фенол, 31,33 *г* (0,3 *моль*)
H_2SO_4 (97—100%-ная), 32,66 *г* (0,3 *моль*)
Формальдегид (в виде формалина), 50 *г* (1,7 *моль*)

Приборы

Прибор (см. рис. 46)
Фарфоровые чашки
Фарфоровые ступки
Воронка Бюхнера
Колба Бунзена

Проведение опыта

В колбу вносят навеску фенола и постепенно из капельной воронки добавляют серную кислоту с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы была бы не выше 105—110° С. После ввода всей кислоты реакцию продолжают при этой же температуре 2 *ч*. Затем массу охлаждают до 40—45° С, постепенно при работающей мешалке вводят раствор формальдегида и выдерживают реакционную смесь при указанной температуре в течение 1 ч. Смесь выливают в фарфоровые чашки, которые помещают в термошкаф для завершения процесса конденсации и образования трехмерной структуры катионита.

Конденсацию осуществляют в течение 24 *ч* при 90—100° С. Катионит теряет при этом до 15—17% первоначального веса и приобретает черный цвет. Далее катионит измельчают и просеивают для получения частиц размером 0,3—2 *мм*, после чего отмывают водой от свободной серной кислоты (до содержания не более 0,008%) и сушат на воздухе.

Работа № 157

Получение катионита на основе п-фенолсульфоната натрия и формальдегида

Задание

Определить статическую обменную емкость катионита по 0,1 н. раствору NaOH.

Реактивы	Приборы
Фенол, 31,33 *г* (0,3 *моль*)	Прибор (см. рис. 46)
$NaHSO_3$ (безводный), 8,6 *г*	Фарфоровые чашки
Na_2SO_3 (безводный), 10,5 *г*	
Параформальдегид, 25 *г*	
Вода, 3,8 *мл*	

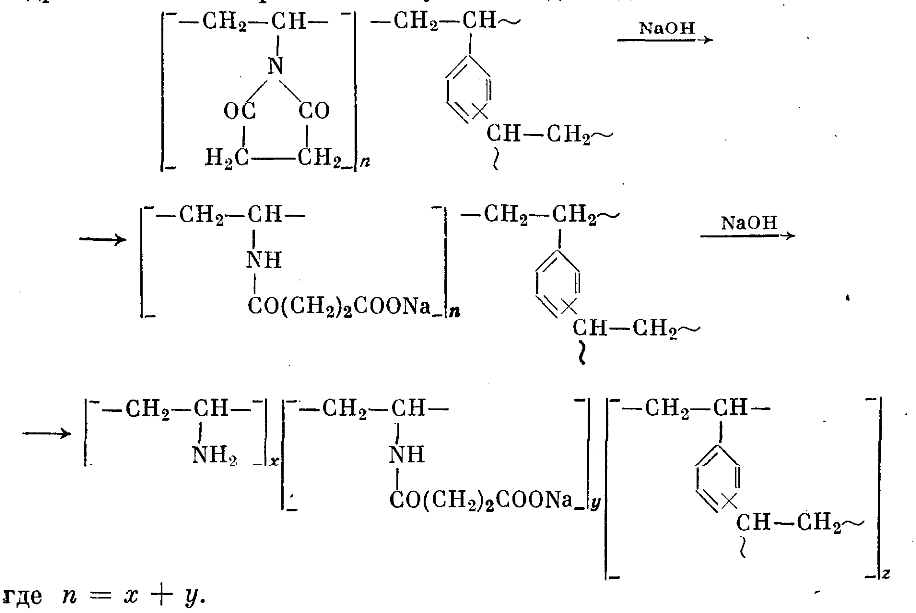
Проведение опыта

В колбу вносят навеску фенола, расплавляют его при 40—45° С, затем загружают остальные компоненты: бисульфит натрия, сульфит натрия, параформальдегид и воду. (Соли перед загрузкой следует хорошо измельчить.) Реакционную смесь тщательно перемешивают, при этом протекает экзотермическая реакция и температура может достигать 100° С. Реакцию проводят при 90—100° С до образования вязкого сиропа, который выливают в фарфоровую чашку или жестяной противень и отверждают в термошкафу в течение 3 *ч* при 100° С и 16 *ч* при 150° С. Готовую смолу размалывают и просеивают через сито, отбирая фракцию с размером частиц 0,3—2 *мм*. Просеянный катионит отмывают водой от свободных солей и сушат на воздухе.

Работа № 158

Получение полиамфолита на основе сополимера N-винилсукцинимида и дивинилбензола

Полиамфолит высокой обменной емкости получают в результате гидролиза сополимера N-винилсукцинимида и дивинилбензола:



где $n = x + y$.

Задание

Определить общую обменную емкость полиамфолита.

Навеска ионита, *г*	Количество 3%-ного раствора KOH, пропущенного через ионит, *мл*	Количество 0,1 н. HCl, пропущенного через ионит, *мл*	Количество фильтрата, взятого для титрования, *мл*	Количество 0,1 н. KOH, пошедшего на титрование, *мл*	Полная обменная емкость ионита, $\frac{мг\text{-}экв}{ч}$

Реактивы

Сополимер N-винилсукцинимида и дивинилбензола, гранулированный (см. Работу № 154), 10 *г*
NaOH (40% раствор), 60 *мл*

Приборы

Прибор (см. рис. 51)
Воронка Бюхнера
Колба Бунзена

Проведение опыта

В колбу загружают гранулы сополимера и приливают раствор едкого натра. Реакцию гидролиза проводят при 85° С в течение 40 *ч* в токе инертного газа. После этого содержимое колбы охлаждают, разбавляют дистиллированной водой и переносят на фильтр воронки Бюхнера, где отмывают от щелочи большим избытком дистиллированной воды. Гранулы сушат на воздухе при комнатной температуре.

Приложения

Приложение 1

Очистка инертных газов и азота от кислорода и влаги

Изучение кинетических закономерностей процессов полимеризации проводят в атмосфере инертных газов, тщательно очищенных от кислорода и влаги. Эффективным препаратом для очистки газов от кислорода является металлическая медь, осажденная на силикагеле (активная медь). Для удаления влаги используют ряд осушителей: прокаленный хлористый кальций, мелкопористый силикагель, гранулированную окись алюминия, хлорнокислый магний, молекулярные сита и др.

Приготовление активного препарата меди

Реактивы

$CuCl_2 \cdot 2H_2O$, 250 *г*
NaOH, 200 *г*
Силикагель (мелкопористый с размером зерен 1,5—2 *мм*, высушенный при 250° С), 250 *г*

Приборы

Колба плоскодонная или эмалированная кастрюля емкостью 4—5 *л*
Бутыль емкостью 15 *л*
Воронка Бюхнера диаметром 150—170 *мм*
Колба Бунзена
Эмалированная кювета
Трубки из тугоплавкого стекла диаметром 30—40 *мм* и длиной 600 *мм*; диаметром 60—70 *мм* и длиной 560 *мм*

Проведение опыта

В колбу или кастрюлю помещают 250 *г* $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ и приливают 2 *л* дистиллированной воды. После растворения соли добавляют 250 *г* силикагеля (или цеолита), нагревают смесь до 60° С и при этой температуре и периодическом перемешивании выдерживают 30 *мин*. Затем добавляют порциями при перемешивании подогретый до 60° С раствор NaOH (200 *г* в 500 *мл* воды). Массу перемешивают при 60° С в течение 10 *мин* и переносят в бутыль, содержащую 10 *л* воды.

После отстаивания прозрачную жидкость над осадком осторожно сливают. Осадок несколько раз промывают декантацией, переносят на воронку Бюхнера и тщательно промывают водой. Промытую массу подсушивают на воздухе и формуют из нее шарики диаметром

3—4 *мм*, которые затем помещают в эмалированную кювету и выдерживают в термостате при 180° С в течение нескольких часов, пока они не приобретут коричневую окраску.

Приготовленный препарат помещают в колонку из тугоплавкого стекла диаметром 30—40 *мм* и длиной 600 *мм*, на которую накручена нихромовая проволока для электрообогрева. На дно колонки и над массой кладут слой стеклянной ваты. Колонку с препаратом меди помещают в трубку из тугоплавкого стекла диаметром 60—70 *мм* и длиной 560 *мм*. После заполнения через колонку при комнатной температуре пропускают ток водорода до удаления воздуха, а затем, не прекращая подачи водорода, включают обогрев колонки. С помощью реостата в колонке устанавливают температуру 200—250° С (температуру измеряют при помощи термопары, помещенной в колонку с препаратом). Водород пропускают при этой температуре до полного восстановления окиси меди в металлическую медь. Конец восстановления определяют по прекращению выделения воды и по переходу окраски препарата из темно-коричневой в темно-фиолетовую. По окончании восстановления меди колонку можно применять для очистки газов.

Регенерация препарата осуществляется восстановлением его водородом при описанных выше условиях.

Сушка газов

Для сушки газов используют шесть последовательно соединенных колонок с различными осушителями.

Осушители	Приборы
$CaCl_2$, прокаленный, гранулированный	Колонки стеклянные диаметром 30—35 *мм* и длиной 500 *мм* (рис. 1).
Силикагель мелкопористый (диаметр зерен 1,5—2 *мм*), высушенный при 250° С	
Al_2O_3, гранулированная, высушенная при 400—450° С	
$Mg(ClO_4)_2$	
Молекулярные сита марки 4А, высушенные при 500° С в токе азота	

Первые две колонки заполняют $CaCl_2$, третью — силикагелем, четвертую — Al_2O_3, пятую — $Mg(ClO_4)_2$, шестую — молекулярными ситами. Схема установки для очистки инертных газов изображена на рис. 1.

Инертный газ перед использованием сначала в течение 15 *мин* пропускают через очистительную систему, не включая обогрева колонки с медным препаратом (для вытеснения воздуха из системы). Затем включают обогрев и газ продолжают пропускать до достижения температуры в колонке с медью 200—250° С. После этого инертный газ можно использовать для заполнения реакционных сосудов.

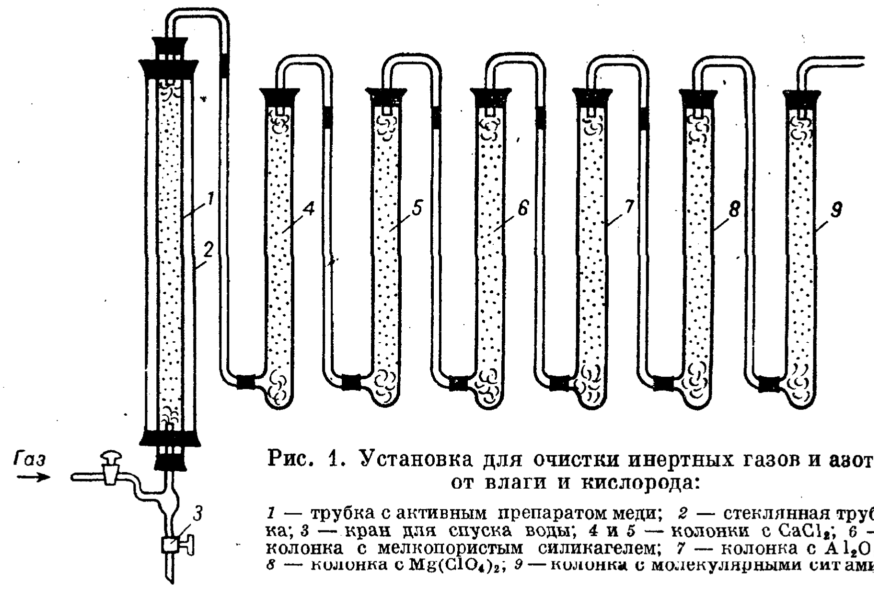


Рис. 1. Установка для очистки инертных газов и азота от влаги и кислорода:

1 — трубка с активным препаратом меди; 2 — стеклянная трубка; 3 — кран для спуска воды; 4 и 5 — колонки с $CaCl_2$; 6 — колонка с мелкопористым силикагелем; 7 — колонка с Al_2O_3; 8 — колонка с $Mg(ClO_4)_2$; 9 — колонка с молекулярными ситами.

Приложение 2

Проведение полимеризации в ампулах

Полимеризация в массе (и в растворителе) в запаянных ампулах позволяет использовать небольшие количества исследуемых мономеров и не требует сложного оборудования. Применяемые для полимеризации ампулы емкостью 5 и 10 *мл* могут иметь один или два отвода (рис. 2); более удобны для работы ампулы с двумя отводами. Нагревание ампул осуществляется при помощи жидкостных термостатов (преимущественно водных) с автоматической регулировкой температуры.

Подготовка ампул. Для очистки от загрязнений, а также для нейтрализации щелочности стекла ампулы перед употреблением обрабатывают в течение 24 *ч* свежеприготовленной хромовой смесью. Затем многократно промывают водой, ополаскивают дистиллированной водой и после этого для удаления следов продуктов окисления обрабатывают острым паром в течение 2—3 *ч* (рис. 3). После пропаривания ампулы сушат в термостате при 110—120° С и хранят в чистом эксикаторе или тщательно завернутыми в полиэтиленовую пленку.

Загрузка ампул. Загружаемый в ампулу инициатор отвешивают на аналитических весах. Сначала взвешивают пустую ампулу, затем ампулу с инициатором, который загружают через капиллярную воронку, вставленную в широкий отвод ампулы (чтобы избежать попадания инициатора на запаиваемую часть отвода).

После загрузки инициатора через воронку из микробюретки или градуированной пипетки загружают необходимое количество

мономера и ампулу снова взвешивают. Лучше сначала загрузить немного меньше мономера, а потом добавлять его по каплям до необходимой навески (с точностью до 0,002 *г*).

Если проводят полимеризацию в растворителе, то сначала загружают инициатор и мономер, а затем — растворитель. В некоторых случаях (когда концентрация инициатора постоянна в нескольких опытах) можно отдельно в колбе приготовить раствор инициатора в мономере или смеси мономера с растворителем и полученный раствор из микробюретки загружать в ампулы. Общий объем реакционной смеси в ампуле не должен превышать $^2/_3$ ее объема.

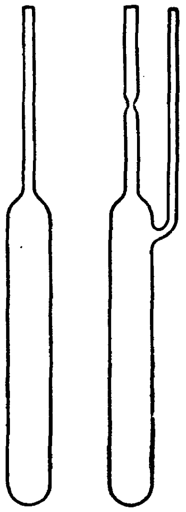


Рис. 2. Ампулы.

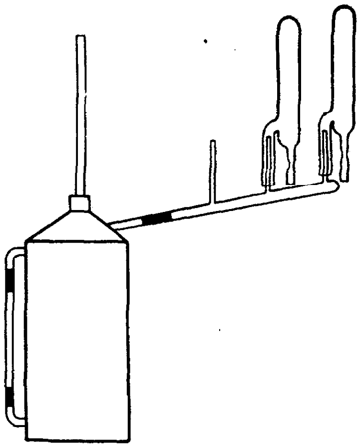


Рис. 3. Установка для пропарки ампул.

При определении кинетических закономерностей процесса полимеризацию проводят в атмосфере азота или аргона. *Для удаления* кислорода ампулы замораживают охлаждающей смесью (смесь твердой двуокиси углерода с ацетоном или хлороформом) или жидким азотом и вакуумируют. Затем оттаивают и заполняют тщательно очищенным инертным газом (см. Очистка инертных газов), снова замораживают и вакуумируют. Эти операции повторяют 3—4 раза.

Запаивание ампул. Запаивание ампул требует осторожности, так как при этом возможна вспышка паров мономера или растворителя. Перед запаиванием содержимое ампулы следует охладить холодной или ледяной водой, а в случае низкокипящих мономеров — охлаждающей смесью и обернуть полотенцем. При запаивании ампул необходимо надевать защитную маску или очки.

Проведение полимеризации. После *запаивания и охлаждения* ампулы встряхивают до полного растворения инициатора и получения однородного раствора и помещают в нагретый до необходи-

мой температуры термостат (заполненная часть ампулы должна быть погружена в жидкость). По истечении необходимого времени ампулы вынимают из термостата и быстро охлаждают.

Извлечение полимера из ампул. В зависимости от условий полимеризации полимер может представлять собой жидкость различной вязкости, каучукоподобное или твердое вещество.

Для выделения полимера содержимое вскрытой ампулы растворяют в подходящем растворителе, а затем раствор по каплям вливают при перемешивании в 5—10-кратный объем осадителя (для этой цели удобно пользоваться капельной воронкой, а перемешивание производить механической мешалкой). В качестве осадителя применяют жидкость, смешивающуюся с растворителем и мономером (лучше с невысокой температурой кипения). (Если содержимое ампулы представляет собой жидкость, пробуют осадить полимер без добавки растворителя.)

Концентрацию раствора, обеспечивающую оптимальные условия осаждения, подбирают опытным путем. При правильном выборе концентрации полимера, растворителя и осадителя полимер выделяется в виде порошкообразного или волокнистого осадка. В ряде случаев хороших результатов достигают осаждением полимера из раствора, к которому добавлен осадитель, до появления неисчезающей мутности.

Приложение 3

Растворители и осадители различных полимеров

Полимер	Растворители	Осадители
Полиэтилен	Тетралин, ксилол и толуол при 80—135° С	Спирты, гликоли
Полипропилен	Ксилол, *о*-дихлорбензол при температуре выше 80° С	» »
Полистирол	Ароматические и хлорированные углеводороды, сложные эфиры, кетоны, диоксан	Низшие спирты, алифатические углеводороды
Поливинилхлорид	Хлорированные углеводороды, циклогексанон, тетрагидрофуран	Спирты, этиленгликоль, вода
Полиакриловая кислота	Вода	Этиловый спирт
Полиметакриловая кислота	»	Ацетон, этиловый спирт
Полимеры эфиров акриловой и метакриловой кислот	Сложные эфиры, хлорированные и ароматические углеводороды, кетоны и диоксан	Алифатические углеводороды, низшие спирты, вода
Полиакриламид	Вода	Низшие спирты
Полиметакриламид	Вода	
Полиакрилонитрил	Диметилформамид, нитробензол, этиленкарбонат	Алифатические углеводороды
Поливинилацетат	Ацетон, метиловый и этиловый спирты, сложные эфиры, ароматические и хлорированные углеводороды	Вода, алифатические углеводороды

Полимер	Растворители	Осадители
Поливиниловый спирт	Вода	Спирты, ацетон
Поливинилформаль	Уксусная кислота, диоксан, 60%-ный водный этиловый спирт	Вода
Поливинилэтилаль	Спирты, ацетон, спирто-водные и спирто-бензольные смеси, диоксан, дихлорэтан	Вода, алифатические углеводороды
Поливинилбутираль	Спирты, диоксан, дихлорэтан, спирто-водные и спирто-бензольные смеси	То же
Полиэфиры	Низшие спирты кетоны, ароматические углеводороды, сложные эфиры	»
Полиэтилентерефталат	Фенолы, бензиловый спирт и нитробензол (при нагревании), смесь фенола с тетрахлорэтаном (1 : 1), смесь фенола с дихлорэтаном (40 : 60), диметилформамид	Лигроин, циклогексан, алифатические углеводороды
Полиамиды	Фенолы, бензиловый спирт (при нагревании), смеси фенолов с водой, бензолом, хлорированными углеводородами, диметилформамид	Вода, низшие спирты
Феноло-формальдегидная смола	Ацетон, метиловый и этиловый спирты	Петролейный эфир, вода
Ацетат целлюлозы	Сложные эфиры, кетоны	Спирты, вода
Этилцеллюлоза	Метилацетат, спирто-бензольная смесь	Петролейный эфир

Приложение 4

Константы K и α в уравнении $[\eta] = KM^{\alpha}$

Полимер	Растворитель	Температура, °С	$K \cdot 10^4$	α	$M \cdot 10^{-3}$
Полиэтилен	Декалин	70	6,8	0,675	до 200
		135	4,6	0,73	25,0—640
	Ксилол	105	1,76	0,83	11,2—180
		105	1,65	0,83	125,0—1376,0
Полипропилен	Декалин	135	1,58	0,77	20,0—400,0
	Ксилол	85	9,6	0,63	—
	Толуол	85	9,6	0,63	—
Полистирол	Бензол	20	1,23	0,72	1,2—540
		25	2,7	0,66	1,0—2000
	Толуол	25	1,7	0,69	3—1700
	Метилэтилкетон	25	3,9	0,57	3—1700
Поливинилхлорид	Циклогексанон	20	0,143	1,0	30,0—125
		25	0,11	1,0	16,6—138
Полиметилакрилат	Бензол	30	0,45	0,78	70—1600
	Толуол	30	3,105	0,578	51,5—473,2
	Хлороформ	30	3,221	0,678	51,5—473,2
	Этилацетат	30	3,681	0,6233	38,1—455

Полимер	Растворитель	Температура, °C	$K \cdot 10^4$	α	$M \cdot 10^{-3}$
Полиметилметакрилат	Ацетон	20	4,52	0,62	—
		30	14,7	0,52	—
	Бензол	25	0,468	0,77	70—6300
		35	1,282	0,71	—
	Хлороформ	20	0,6	0,79	20—8000
Полибутилакрилат	Ацетон	25	0,715	0,75	50—300
Полибутилметакрилат	Метилэтилкетон	23	0,156	0,81	300—2600
Полиэтилметакрилат	»	23	0,283	0,79	—
Полиакриламид	Вода	25	0,631	0,80	10—5000
Полиакрилонитрил	Диметилформамид	25	3,92	0,75	28—1000
Поливинилацетат	Ацетон	20	0,99	0,75	45,0—420,0
		25	1,90	0,66	42—8—1390
	Бензол	30	5,63	0,62	26,0—860
	Хлороформ	20	1,58	0,74	68—680
Поливиниловый спирт	Вода	25	3,0	0,5	8,5—1700
		25	5,95	0,63	11,6—195,0
Поливинилформаль	Уксусная кислота	—	11,4	0,82	—
		—	12,9	0,66	—
Полиформальдегид	Диметилформамид	150	4,4	0,66	89—285
Полиэтиленоксид	Метиловый спирт	20	1,61	0,76	до 19,0
	Вода	35	1,66	0,82	0,4—4,0
		30	1,25	0,78	100—1000
	Толуол	35	1,45	0,70	0,4—4,0
Полигексаметиленсебацинат	Бензол	20	6,22	0,69	до 50
		20	4,92	0,644	54—195
Полиэтилентерефталат	Фенол	50	5,517	0,709	—
Поликапроамид	Крезол	—	0,745	1,0	0,6—0,9
		25	32	0,62	0,5—5,0
Полигексаметиленадипамид	»	20	38,0	0,55	—
		70	31,1	0,56	—
Ацетат целлюлозы	Ацетон	25	0,19	1,03	11—130
Бензилцеллюлоза	Хлороформ	—	0,72	0,87	—
Этилцеллюлоза	Бензол	25	2,92	0,81	40—140

Приложение 5

Определение некоторых кинетических закономерностей процесса полимеризации

Основным законом кинетики реакций низкомолекулярных веществ является закон действия масс, в соответствии с которым скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ:

$$v = KC_A C_B$$

Коэффициент K, называемый константой скорости реакции, численно равен скорости реакции, когда концентрации всех реагентов равны единице.

По сравнению с обычными реакциями низкомолекулярных веществ полимеризация протекает по более сложной схеме, так как включает несколько элементарных процессов. Однако при проведении кинетических исследований механизма полимеризации на начальной стадии (при малой глубине превращения), когда образующийся полимер не оказывает влияния на ход процесса, полимеризацию можно рассматривать в рамках обычных представлений низкомолекулярной кинетики. При этом делают ряд допущений, которые позволяют упростить кинетические схемы процесса.

1. Полимеризация состоит лишь из трех элементарных процессов: инициирование, рост и обрыв цепи.

2. Реакционная способность радикалов не зависит от длины цепи (это справедливо, когда образующиеся полимерные радикалы содержат больше 3—4 звеньев мономера).

3. Средняя длина полимерной цепи велика и поэтому мономер расходуется только в результате роста цепи; расходом мономера при реакции инициирования можно пренебречь.

4. Имеет место «стационарное состояние», характеризующееся тем, что промежуточные продукты реакции (свободные радикалы) присутствуют в очень небольшом количестве и скорость изменения их концентрации значительно меньше скорости их образования и исчезновения. В начале процесса концентрация свободных радикалов возрастает сначала быстро, а затем медленно. Параллельно этому увеличивается скорость гибели радикалов. Затем наступает момент, когда скорости образования и гибели радикалов становятся равными, т. е. наступает «стационарное состояние». В действительности оно не устанавливается и правильнее его называть «квазистационарным состоянием».

Теоретические уравнения для элементарных стадий процесса полимеризации, выведенные на основе перечисленных допущений, в большинстве случаев хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Обобщение результатов изучения кинетики отдельных элементарных стадий процесса полимеризации позволило вывести уравнение для общей начальной стационарной скорости полимеризации, которое хорошо согласуется с опытными данными для большинства мономеров:

$$v = K[I]^{0,5}[M]$$

где I и M — начальные концентрации инициатора и мономера.

Пропорциональность скорости полимеризации квадратному корню из концентрации инициатора (или дозы облучения) является следствием обрыва цепей путем взаимодействия полимерных радикалов (бимолекулярный обрыв) и является наиболее общей закономерностью процесса радикальной полимеризации. Отклонения от этой зависимости могут возникнуть в результате реакции полимерного радикала с посторонними примесями или вследствие особых

условий процесса (например, образование нерастворимого полимера). В этом случае показатель степени при [I] приближается к единице.

Скорость полимеризации пропорциональна первой степени концентрации мономера лишь в отдельных случаях. Как правило, прямой пропорциональности скорости полимеризации от концентрации мономера не наблюдается. Поэтому уравнение для общей начальной стационарной скорости полимеризации можно представить в виде

$$v = K[I]^n[M]^m$$

где $m > 1$.

Определение порядка реакции по инициатору и мономеру (n и m) позволяет установить, протекают ли при полимеризации какие-либо дополнительные процессы, не учитываемые при выводе основного уравнения полимеризации (перенос цепи, мономолекулярный обрыв и т. д.). Определение констант скорости и энергии активации полимеризации дает возможность оценить реакционную способность компонентов исследуемой системы в данных условиях.

Экспериментальное изучение зависимости общей скорости полимеризации можно проводить различными методами. Наиболее простым и доступным является проведение полимеризации в ампулах при постоянной температуре с различным содержанием инициатора или мономера. Через определенные промежутки времени (в зависимости от скорости полимеризации) ампулы вскрывают, полимер осаждают, отделяют и сушат до постоянной массы. При этом неизбежны ошибки, связанные с потерями низкомолекулярных фракций, остающихся в растворе. Более точные результаты обеспечивает лиофильная сушка. В этом случае смесь мономера с полимером замораживают и выдерживают при температуре, близкой к температуре плавления мономера, который подвергают затем испарению в высоком вакууме. Испарение мономера из твердой фазы приводит к выделению полимера в виде рыхлого проницаемого аэрогеля.

Значительно точнее дилатометрический метод, который основан на уменьшении объема реакционной массы в процессе полимеризации. Преимущество этого метода заключается в возможности получения кинетической кривой полимеризации при определенной температуре без выделения полимера. К недостаткам метода относятся его инерционность и невозможность исследования быстрых реакций из-за необходимости очень строго поддерживать температуру постоянной.

Более совершенны современные методы, которые все шире применяются при изучении кинетики полимеризации: спектрофотометрия, измерение высокочастотных диэлектрических потерь в системе мономер — полимер, измерение количества выделяющегося при полимеризации тепла, метод, основанный на изменении плотности капли в процессе полимеризации.

Определение порядка реакции полимеризации по инициатору

Для определения порядка реакции полимеризации по инициатору проводят полимеризацию в массе одинакового количества мономера с различными количествами инициатора по крайней мере при двух температурах. Определяют скорость полимеризации мономера с различными количествами инициатора (например, 0,1; 0,3; 0,4; 0,7 и 1 вес. %). Для каждой концентрации инициатора при данной

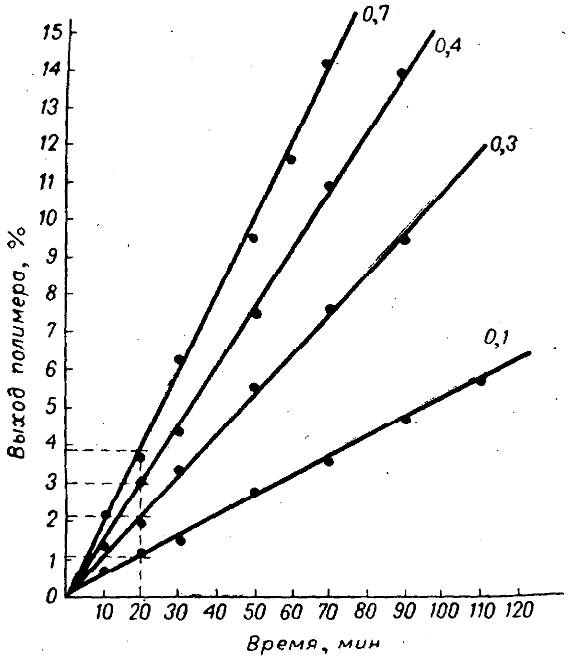


Рис. 4. Зависимость выхода полимера от продолжительности реакции при различной концентрации инициатора (в вес. %).

температуре определяют выход полимера при различной продолжительности полимеризации (не менее пяти точек). Для большей точности проводят не менее двух параллельных определений при каждой концентрации. Промежутки времени, через которые определяют выход полимера, зависят от скорости полимеризации исследуемого мономера. Степень превращения мономера не должна превышать 10—15% (прямолинейный участок на кривой степень превращения — время).

По результатам опытов для каждой температуры строят график, на котором по оси абсцисс откладывают продолжительность полимеризации, а по оси ординат — выход полимера для каждой концентрации инициатора (рис. 4). Затем на линейных участках кривых

по степени превращения мономера за определенный период времени рассчитывают скорость полимеризации v [(в *моль/(л·сек)*)]. Концентрацию инициатора выражают в *моль/л*. Находят логарифмы скоростей полимеризации и концентраций инициатора. Результаты расчетов сводят в таблицу.

Форма записи результатов

Загрузка				Температура, °С	Время, *мин* (*ч*)	Выход полимера		v, *моль/л·сек*	$\lg C_{ин}$	$\lg v$
мономер	инициатор									
г	*г*	вес. %	*моль/л* ($C_{ин}$)			*г*	%			

Пример расчета. Температура 65° С; концентрация инициатора ДАК (мол. вес 164) 0,5 вес.% (от мономера); мономер имеет молекулярный вес M и плотность ρ.

Концентрация ДАК (в *моль/л*) составит:

$$C_{ин} = \frac{1000\rho \cdot 0{,}005}{164}$$

За время полимеризации 20 *мин* выход полимера по графику (см. рис. 4) равен 3%. При полимеризации 1 *л* мономера выход полимера составит $1000\rho \times 0{,}03 = 30\rho$ *г*. Скорость полимеризации v [(в *моль/(л·сек)*)] будет равна:

$$v = \frac{30\rho}{M \cdot 20 \cdot 60}$$

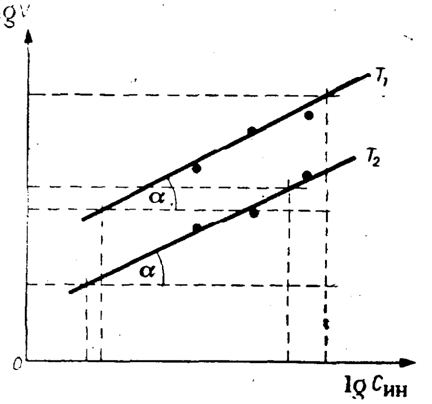


Рис. 5. Зависимость $\lg v$ от $\lg C_{ин}$.

По данным таблицы для двух температур строят график, на котором по оси абсцисс откладывают $\lg C_{ин}$, а по оси ординат — $\lg v$ (рис. 5). Для каждой из полученных прямых вычисляют тангенс угла наклона $\operatorname{tg} \alpha$, который численно равен порядку реакции по инициатору.

Определение порядка реакции полимеризации по мономеру

Для определения порядка реакции по мономеру проводят полимеризацию в растворителе при постоянном суммарном объеме мономера и растворителя, постоянной концентрации инициатора в суммарном объеме и различной концентрации мономера. При суммарном объеме компонентов в ампуле 6 *мл* можно, например, применять объемные соотношения мономер : растворитель = 1 : 5; 2 : 4; 3 : 3; 4 : 2; 5 : 1.

При выбранной температуре для каждого соотношения компонентов проводят полимеризацию и определяют выход полимера через определенные промежутки времени. Результаты опытов сводят в таблицу.

По полученным данным строят график зависимости выхода полимера от продолжительности полимеризации (рис. 6). По графику определяют выход полимера за выбранный промежуток времени (на прямолинейном участке кривой при малой степени превращения) для каждого соотношения мономер : растворитель и рассчитывают

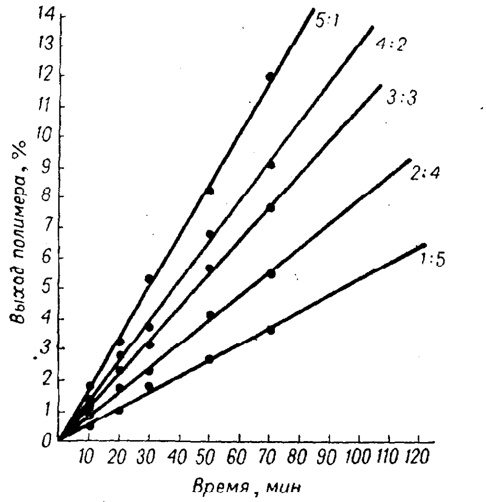


Рис. 6. Зависимость выхода полимера от продолжительности реакции при различном объемном соотношении мономер : растворитель.

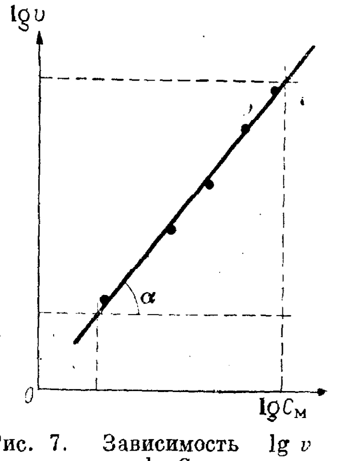


Рис. 7. Зависимость lg v от lg C_M.

скорость полимеризации v [в *моль/(л·сек)*]. Находят логарифмы всех концентраций мономера и соответствующих им скоростей полимеризации. Полученные данные сводят в таблицу.

Форма записи результатов

Температура 75° С
Растворитель — этилацетат
Инициатор — ДАК

Номер опыта	Загрузка				Время, *мин* (*ч*)	Выход полимера		v, *моль*/(*л·сек*)	lg C_M	lg v
	мономер			растворитель						
	мл	*г*	*моль/л*	*мл*		*ч*	%			

Пример расчета. Суммарная загрузка компонентов 6 *мл*; количество инициатора ДАК (мол. вес 164) 0,035 *г*; объемное соотношение мономер : растворитель = 1 : 5; мономер имеет молекулярный вес M и плотность ρ.

Содержание мономера в 1 *л* смеси составит:

$$\frac{1000 \cdot 1}{6} = 166,5 \text{ мл или } 166,5\rho \text{ г}$$

Концентрация в смеси мономера $C_м$ и инициатора $C_{ин}$ (в *моль/л*) будет равна

$$C_м = \frac{166,5\rho}{M}; \quad C_{ин} = \frac{0,035 \cdot 1000}{6 \cdot 164}$$

За время полимеризации 20 *мин* выход полимера по графику (см. рис. 6) равен 1,1%.

Скорость полимеризации v [в *моль/(л·сек)*] будет равна

$$v = \frac{166,5\rho \cdot 0,011}{M \cdot 20 \cdot 60}$$

По данным таблицы строят график, на котором по оси ординат откладывают $\lg v$, а по оси абсцисс — $\lg C_м$ (рис. 7). Тангенс угла наклона полученной прямой $\operatorname{tg} \alpha$ численно равен порядку реакции по мономеру. Для проверки полученного результата скорости полимеризации рассчитывают за два промежутка времени и строят два графика.

Определение константы скорости реакции полимеризации

Константа скорости реакции K в уравнении $v = K\,[I]^n[M]^m$ не зависит от концентрации реагирующих веществ, но сильно изменяется с температурой. Константа K при данной температуре может быть рассчитана после определения скорости полимеризации и порядков реакции по инициатору и мономеру:

$$K = \frac{v}{[I]^n\,[M]^m}$$

Для установления влияния температуры на константу скорости K и для расчета энергии активации определяют K по крайней мере при трех температурах. С этой целью используют результаты, полученные при определении порядка реакции по инициатору при одной выбранной концентрации инициатора (например, 0,5 вес. % от мономера) при двух температурах и проводят аналогичные опыты с той же концентрацией инициатора при третьей температуре. Результаты сводят в таблицу.

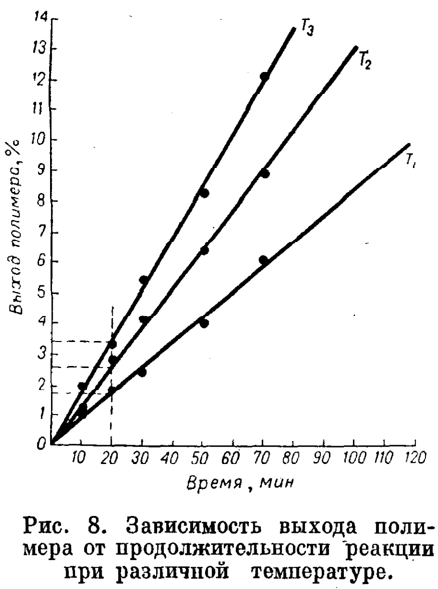


Рис. 8. Зависимость выхода полимера от продолжительности реакции при различной температуре.

По данным таблицы строят график зависимости выхода полимера от продолжительности полимеризации для всех трех температур (рис. 8). Для выбранного отрезка времени по графику определяют выход и аналогично описанному выше рассчитывают скорости полимеризации v [в *моль/(л·сек)*] для всех трех температур. Концентрации мономера $C_м$ и инициатора $C_{ин}$ выражают в *моль/л*.

Константу скорости реакции K рассчитывают по уравнению:

$$\lg K = \lg v - (n \lg [I] + m \lg [M])$$

Результаты расчетов сводят в таблицу, полученные значения K сравнивают и делают выводы о влиянии температуры на скорость полимеризации.

Форма записи результатов

Загрузка					Температура, °С	Время, *мин* (*ч*)	Выход полимера, %	v, *моль/(л·сек)*	n	m	$K \cdot 10^{*}$
мономер		инициатор									
г	*моль/л*	*г*	вес. %	*моль/л*							

Определение суммарной энергии активации

Количественная зависимость скорости химической реакции от температуры выражается уравнением Аррениуса:

$$K = Ae^{-\frac{E}{RT}}$$

где K — константа скорости реакции;

$A = Pz$ — предэкспоненциальный множитель (P — стерический фактор; z — число соударений), практически не зависящий от температуры;

E — суммарная энергия активации;

R — универсальная газовая постоянная, равная 1,987 *кал/(моль·град)*;

T — абсолютная температура.

Стерический фактор P указывает, что для протекания реакции необходимо не только наличие определенного запаса кинетической энергии у реагирующих молекул, но и соответствующая их ориентация при соударении.

Реакционная способность непосредственно характеризуется константой скорости K. Поскольку K связана определенной зависимостью с энергией активации E, она может служить характеристикой реакционной способности.

Суммарная (эффективная) величина энергии активации процесса полимеризации E равна:

$$E = {}^1/_2 E_{ин} + [E_р - {}^1/_2 E_{об}]$$

где $E_{ин}$, $E_р$ и $E_{об}$ — энергия активации процессов инициирования, роста и обрыва цепи.

Суммарная энергия активации E может быть найдена графическим или расчетным путем по температурной зависимости константы скорости K. Согласно уравнению Аррениуса:

$$\lg K = \text{const} - \frac{E}{4{,}57T}$$

$$\text{или} \quad \ln K = \text{const} - \frac{E}{1{,}987T}$$

По полученным при определении констант скоростей полимеризации данным, строят график зависимости $\lg K$ от $\frac{1}{T} \cdot 10^3$ или $\ln K$ от $\frac{1}{T} \cdot 10^3$ (рис. 9). Тангенс угла наклона полученной прямой численно равен в первом случае $E/4{,}57$; во втором $E/1{,}987$.

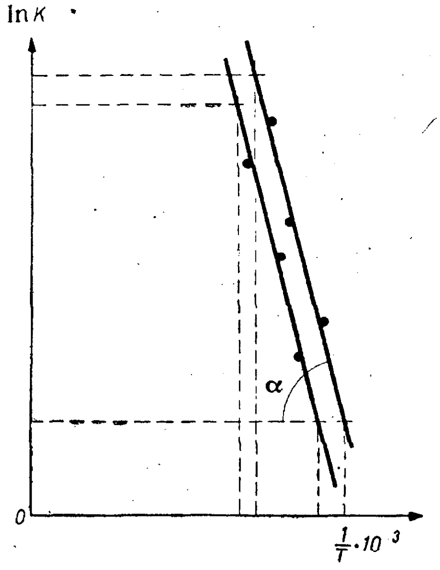


Рис. 9. Зависимость $\ln K$ от $\frac{1}{T} \cdot 10^3$.

Для определения E расчетным путем необходимо знать константы скорости хотя бы при двух температурах. Энергию активации E рассчитывают по формуле:

$$E = \frac{4{,}57T_1T_2(\lg K_1 - \lg K_2)}{T_1 - T_2}$$

Для проверки постоянства значения E желательно иметь значение K_3 при T_3.

Приложение 6

Дилатометрический метод изучения кинетики полимеризации

Дилатометрический метод основан на измерении объема реакционной смеси при полимеризации мономеров. Образование полимера связано с увеличением плотности, а следовательно, с уменьшением объема реакционной смеси, которое происходит по мере превращения мономера в полимер.

Реакцию проводят в дилатометрах различных конструкций. Простейший дилатометр представляет собой сосуд объемом 5—15 *см*^{3}, соединенный с градуированной капиллярной трубкой (рис. 10). Цена деления капилляра 0,01—0,02 *см*^{3}.

Дилатометры перед проведением полимеризации обрабатывают таким же образом, как ампулы (см. Приложение 2), и тщательно высушивают. После этого определенный объем реакционной смеси, содержащий заданное количество мономера, инициатора и других добавок, загружают в дилатометр из микробюретки через капилляр-

ную воронку. Количество реакционной смеси должно быть таким, чтобы при расширении во время термостатирования объем ее не превысил предела градуированной части дилатометра. В то же время объем смеси не должен быть слишком мал, поскольку в этом случае не удастся снять полную кинетическую кривую полимеризации из-за недостатка делений в градуированной части.

Заполненный реакционной смесью дилатометр присоединяют к вакуумной установке и охлаждают в сосуде Дьюара. После замораживания систему вакуумируют до остаточного давления 10^{-1}—10^{-3} *мм рт. ст.*, дилатометр отключают от вакуумной линии и размораживают реакционную смесь. Затем через систему пропускают очищенный аргон или азот, смесь вновь замораживают и вакуумируют. Эти операции повторяют 3—4 раза с целью наиболее полного удаления остатков кислорода воздуха из реакционной смеси.

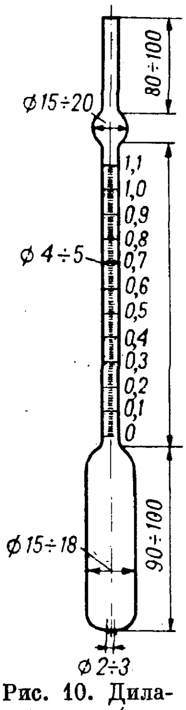


Рис. 10. Дилатометр (цена деления 0,02 *см³*).

После запаивания дилатометр помещают в термостат с определенной температурой, которая поддерживается с точностью $\pm 0{,}1^\circ$ С. Отсчет показаний дилатометра начинают с того момента, когда температура реакционной смеси достигнет температуры термостата (примерно через 1—2 *мин*). Предварительно делается поправка для начального объема реакционной смеси на величину расширения, вызванного нагреванием. Уменьшение объема смеси в течение полимеризации фиксируют через определенные промежутки времени.

Степень превращения мономера в полимер A (в %) рассчитывают по формуле:

$$A = \frac{\Delta V}{VK'} \cdot 100$$

где V — начальный объем реакционной смеси при температуре полимеризации;

ΔV — изменение объема реакционной смеси за данный промежуток времени;

K' — коэффициент контракции, определяющий степень изменения объема мономерной смеси при данной температуре в результате полного превращения мономера в полимер.

Коэффициент контракции K' зависит от плотности мономера и полимера и вычисляется по формуле:

$$K' = \frac{\frac{1}{\rho_м} - \frac{1}{\rho_п}}{\frac{1}{\rho_м}}$$

где $\rho_м$ и $\rho_п$ — плотность соответственно мономера и полимера, *г/см³*.

На основании полученных данных строят графическую зависимость степени превращения мономера от продолжительности полимеризации. Экспериментальные данные обрабатывают по методике, приведенной в Приложении 5.

Приложение 7

Расчет констант сополимеризации

При определении констант сополимеризации используют методы, разработанные ранее Майо и Льюисом, Файнманом и Россом и др.

В основном все методы исходят из уравнения Майо и Льюиса в его дифференциальной или интегральной форме.

Уравнение сополимеризации в дифференциальной форме

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]}=\frac{[M_1]}{[M_2]}\cdot\frac{r_1[M_1]+[M_2]}{r_2[M_2]+[M_1]}$$

может быть использовано для определения констант r_1 и r_2 лишь при малых степенях превращения. В этом случае изменения концентраций исходных мономеров незначительны, т. е. $[M_1]$ и $[M_2]$ могут быть приняты равными начальным концентрациям мономеров $[M_{01}]$ и $[M_{02}]$. Ошибка возрастает с глубиной превращения. Практически дифференциальный метод (Майо и Льюиса) используют для определения r_1 и r_2 только по результатам, полученным в начальный период до степени превращения 5—10%.

Для нахождения констант сополимеризации необходимо провести несколько серий опытов (5—7 ампул в серии) при разном соотношении исходных компонентов, достаточно отличающихся друг от друга. Например, мольное соотношение может колебаться от 10 : 90 до 90 : 10. Количество инициатора в этом случае берут по весу от суммы загружаемых мономеров. Температура сополимеризации (обычно 60—80° С) подбирается в соответствии с применяемыми инициаторами. В каждом опыте определяют выход и состав сополимера за определенный период времени.

Для исследования зависимости степени превращения от времени можно применять любой метод, дающий достоверные результаты о степени превращения за определенные промежутки времени (гравиметрия, хроматография, ИК-спектроскопия).

Состав сополимеров определяют химическими методами, указанными в первой части настоящей книги

После построения кинетических кривых (серии) в координатах выход — время при разных соотношениях выбирают точки на кривых (обязательно в кинетической области) и ставят по 3—4 ампулы с таким же соотношением для определения более точного выхода за одно время. Результат (выход сополимера) берут средний из 3—5 ампул. Для полученных сополимеров точно определяют состав. Таким образом получают зависимости состава сополимера от исходных

составов мономеров. Основное уравнение, применяемое в этом случае, представляют в таком виде:

$$r_2=\frac{[M_1]}{[M_2]}\cdot\frac{[m_2]}{[m_1]}\left(1+\frac{[M_1]}{[M_2]}r_1\right)-1$$

При расчете все величины, входящие в это уравнение, должны быть выражены в *моль/л*. Каждая сопряженная пара значений $[M_1]$ и $[M_2]$ с $[m_1]$ и $[m_2]$ дает прямую в системе координат r_1 и r_2.

По данным опытов, проведенных при разных соотношениях исходных компонентов, и соответствующему составу сополимеров строят прямые при $r_1 = 0{,}3; 0{,}5; 0{,}7; 1; 1{,}5$ и r_2, вычисленным по приведенному выше уравнению. Точка пересечения прямых дает искомые величины r_1 и r_2. Если три или более прямых не пересекаются в одной точке, то обычно выбирают наименьший треугольник, образующийся при пересечении прямых. Этот треугольник характеризует ошибки, имеющие место при определении относительных активностей.

Из методов, в которых использовано уравнение состава в дифференциальной форме, чаще всего применяют метод Файнмана и Росса. В качестве экспериментальных данных в этом методе используется отношение мольных концентраций мономеров в исходной смеси $[M_1]/[M_2] = F$ и отношение мольных концентраций в сополимере при малых степенях превращения $[m_1]/[m_2] = f$.

После преобразований дифференциального уравнения состава получают следующие выражения:

$$\frac{F}{f}(f-1)=r_1\frac{F^2}{f}-r_2 \text{ или } y=r_1x-r_2$$

где $y = \frac{F}{f}(f-1)$; $x = \frac{F_2}{f}$.

Для расчета можно воспользоваться данными эксперимента, полученными, как было описано ранее.

Зная в каждом опыте $[M_1]$ и $[M_2]$, а также $[m_1]$ и $[m_2]$, можно для каждого соотношения рассчитать F и f, x и y. Ряд точек, полученных из серии опытов при разных соотношениях исходных мономеров, определяют прямую в координатах x и y. Отрезок, отсекаемой прямой линией на оси y, равен r_2; тангенс угла наклона равен r_1. Разброс точек около прямой — мера ошибок при определении r_1 и r_2.

Этот метод также применим только для очень малых степеней превращения (4—10%), когда можно принять исходное соотношение мономеров неизменным.

Значительно более точным является определение констант полимеризации по уравнению, полученному после элементарного интегрирования приведенного выше уравнения:

$$r_2=\frac{\lg([M_{02}]/[M_2])-\frac{1}{p}\lg\frac{1-p[M_1]/[M_2]}{1-p[M_{01}]/[M_{02}]}}{\lg([M_{01}]/[M_1])+\lg\frac{1-p[M_1]/[M_2]}{1-p[M_{01}]/[M_{02}]}}$$

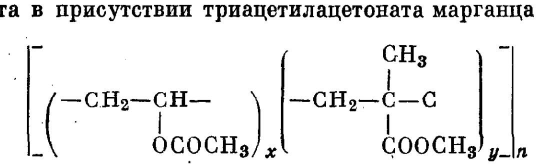
где $p = (1 - r_1)(1 - r_2)$

$[M_{01}]$ и $[M_{02}]$ — исходные мольные концентрации мономеров;

$[M_1]$ и $[M_2]$ — концентрации непрореагировавших мономеров на данной глубине превращения.

$[M_1]$ и $[M_2]$ находят, зная степень превращения и состав полученного сополимера в данной точке или определяя содержание остаточного мономера любым способом, дающим достаточную точность. Порядок проведения эксперимента аналогичен ранее приведенному. Величину p находят подбором (положительные или отрицательные значения) так, чтобы величины r_2 лежали в соответствующей области.

Пример расчета. Определение констант сополимеризации винилацетата и метилметакрилата в присутствии триацетилацетоната марганца и пропилового спирта



Рассчитать константы сополимеризации по интегральному методу Майо и Льюиса.

Для расчета необходимо провести серию предварительных опытов, показывающих зависимость выхода полимера от продолжительности реакции для ряда соотношений мономеров в исходной смеси (см. Работу № 97). Для данной пары выбраны соотношения ММА : ВА = 80 : 20; 66 : 34; 50 : 50; 34 : 66; 20 : 80. Графическая зависимость степени превращения от продолжительности полимеризации имеет вид, представленный на рис. 11.

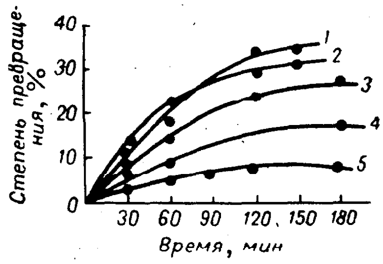


Рис. 11. Зависимость степени превращения от продолжительности полимеризации.

Полученные сополимеры анализировали на содержание винилацетатных звеньев методом щелочного алкоголиза точной навески продукта. Для расчета констант использовали данные по сополимеризации за 30 *мин*. Состав сополимера, принимаемый в последующих расчетах, был средним из трех опытов. Результаты опытов представлены в табл. 1.

Значения p, равные —10 и —20, были выбраны из предположения, что одна из констант (r_1) будет больше 1. Расчетным путем для разных соотношений мономеров получены значения r_2 и r_1 из следующего уравнения:

$$r_2 = \frac{\lg([M_{02}]/[M_2]) - \frac{1}{p}\lg\frac{1 - p[M_1]/[M_2]}{1 - p[M_{01}]/[M_{02}]}}{\lg([M_{01}]/[M_1]) + \lg\frac{1 - p[M_1]/[M_2]}{1 - p[M_{01}]/[M_{02}]}}$$

Значения r_1 и r_2 использованы далее для графического нахождения истинных констант. Для этого строили график, откладывая по оси абсцисс значения r_2, а по оси ординат — r_1 (рис. 12). Как видно из рисунка, наименьший треугольник ABC и его центр имеет координаты $r_1 = 10$ и $r_2 = 0{,}45$. Эти константы и являются наиболее правильными.

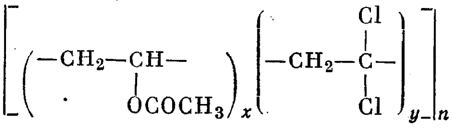
Таблица 1

Расчет констант сополимеризации по интегральному уравнению Майо и Льюиса

Температура 50 ± 0,1° С. Продолжительность полимеризации 30 *мин*. Содержание триацетилацетоната марганца 0,015 *моль/л*. Содержание пропилового спирта 0,1 *моль/л*.

Мольное соотношение мономеров ММА : ВА	Содержание мономеров				Содержание непрореагировавших мономеров, *моль/л*		$\lg \frac{[M_{02}]}{[M_2]}$	$\lg \frac{[M_{01}]}{[M_1]}$	p	$\lg \dfrac{1-p\frac{[M_1]}{[M_2]}}{1-p\frac{[M_{01}]}{[M_{02}]}}$	r_2	r_1
	в исходной смеси, *моль/л*		в сополимере, *моль/л*									
	$[M_{01}]\cdot 10$	$[M_{02}]\cdot 10$	$[m_1]\cdot 10$	$[m_2]\cdot 10$	$[M_1]$	$[M_2]$						
80 : 20	2,835	0,707	0,428	0,006	2,707	0,701	0,004	0,7	—10 —20	—0,064 —0,066	—0,4 0,175	15 17,5
66 : 34	2,835	1,42	0,574	0,029	2,261	1,39	0,0086	0,097	—10 —20	—0,084 —0,086	0,0154 0,39	10,84 13,2
50 : 50	2,835	2,83	0,04	0,07	2,305	2,76	0,011	0,073	—10 —20	—0,054 0,056	0,294 0,482	8,06 11,36
34 : 66	1,89	3,84	0,327	0,079	1,563	3,761	0,008	0,083	—10 —20	0,06 0,066	0,087 0,276	10,13 15,48
20 : 80	0,945	3,7	0,038	0,065	0,847	3,635	0,008	0,047	—10 —20	—0,027 —0,035	0,265 0,426	8,35 12,48

Пример расчета. Определение констант сополимеризации винилацетата и винилиденхлорида в присутствии триацетилацетоната марганца



Рассчитать константы сополимеризации по методу Файнмана и Росса. Для расчета необходимо провести серию предварительных опытов, показывающих зависимость выхода полимера от продолжительности реакции для ряда соотношений мономеров в исходной смеси. Для данной пары выбраны следующие соотношения ВА : ВДХ = 90,3 : 9,7; 77,4 : 22,6; 70 : 30; 62 : 38; 50 : 50; 34 : 66.

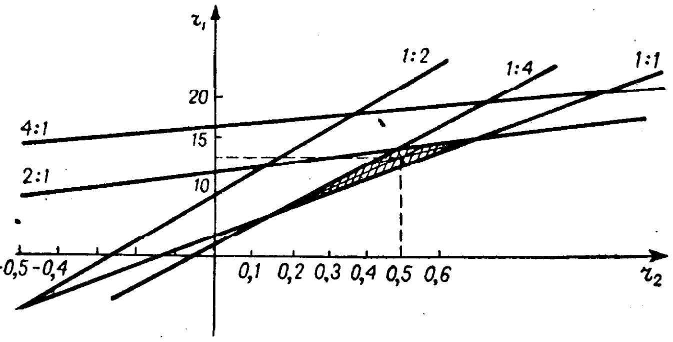


Рис. 12. Графический способ определения констант сополимеризации по методу Майо и Льюиса.

Полимеризацию проводят в ампулах (при 68° С) в течение 30—60 *мин*, до степени превращения 3—7%. Желательно брать 3—4 ампулы при данном соотношении и брать средний выход из этих опытов. Полученные сополимеры выделяют осаждением в петролейный эфир, очищают переосаждением из ацетона в петролейный эфир. После сушки до постоянной массы при 20° С определяют выход. Состав сополимера рассчитывают на основании данных о содержании хлора в сополимере.

Результаты опытов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Расчет констант сополимеризации по методу Файнмана и Росса

Температура 68° С
Продолжительность полимеризации 30 *мин*
Содержание триацетилацетоната марганца 0,00905 *моль/л*

Номер опыта	Состав исходной смеси		F	Выход сополимера		Состав сополимера	
	$[M_1]\cdot10^2$, *моль*	$[M_2]\cdot10^2$, *моль*		*г*	вес. %	$[m_1]$, *мол.* %	$[m_2]$, *мол.* %
1	4,96	0,537	9,26	0,0391	0,8	51,2	48,2
2	4,33	1,26	3,43	0,805	1,64	31,5	68,5
3	3,98	1,68	2,36	0,111	2,23	25,7	74,3
4	3,52	2,19	1,615	0,115	3,0	18,6	81,4
5	2,9	2,9	1	0,248	4,7	13,3	86,7
6	2,03	3,93	0,518	0,311	5,6	8	92

Используя уравнение Файнмана и Росса (см. стр. 396), по данным табл. 2 рассчитывают значения x и y:

$$x=\left(\frac{[M_1]}{[M_2]}\right)^2\cdot\frac{[m_2]}{[m_1]}$$

$$y=-\frac{[M_1]}{[M_2]}\left(\frac{[m_1]}{[m_2]}-1\right)$$

Номер опыта	1	2	3	4	5	6
x	81,9	25,6	16,1	11,4	6,51	2,92
y	0,416	—4,02	—4,46	—5,46	—5,51	—5,86

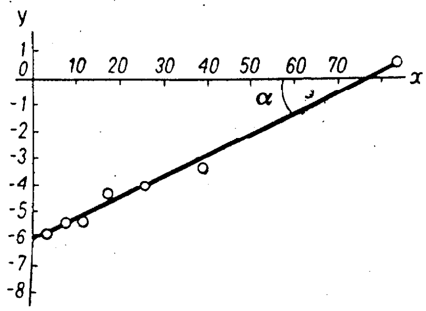


Рис. 13. Графический способ определения констант сополимеризации по методу Файнмана и Росса.

Строят графическую зависимость в координатах x — y (рис. 13). На оси ординат отсекается величина, равная r_2, а $\text{tg}\,\alpha = r_1$. Полученные значения $r_2 = 6$ и $r_1 = 0,08$.

Рекомендуемая литература

Аналитическая химия полимеров, Под ред. Г. Клайна, т. 1, ИЛ, 1963.
Анализ полимеризационных пластмасс, Изд. «Химия», 1967.
Андрианов К., Кардашев Д., Практические работы по искусственным смолам и пластмассам, Госхимиздат, 1946.
Багдасарьян Х. С., Теория радикальной полимеризации, Изд. «Наука», 1966.
Бауэр К., Анализ органических соединений, ИЛ, 1953.
Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В., Полиэфиракрилаты, Изд. «Наука», 1967.
Бреслер С. В., Ерусалимский П. Л., Физика и химия макромолекул, Изд. «Наука», 1965.
Вайбель С., Идентификация органических соединений, ИЛ, 1957.
Вацулик П., Химия мономеров, т. 1, ИЛ, 1960.
Вредные вещества в промышленности, Изд. «Химия», 1971.
Гладышев Г. П., Полимеризация винильных мономеров, Изд. АН Казахской ССР, Алма-Ата, 1964.
Карножицкий В., Органические перекиси, ИЛ, 1960.
Кухарский М., Линдеман Я., Мальчевский Я., Рабек Т., Лабораторные работы по химии и технологии полимерных материалов, Изд. «Химия», 1965.
Липатов Ю. С., Керга Ю. Ю., Сергеева Л. М., Структура и свойства полиуретанов, «Наукова думка», Киев, 1970.
Методы исследования продуктов нефтепереработки и нефтехимического синтеза. Под ред. А. Н. Александрова, М. И. Дементьевой, Я. Э. Шмуляковского, Госхимиздат, 1962.
Николаев А. Ф., Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, изд. 2-е, испр. и доп. Изд. «Химия», 1966.
Окись этилена, Изд. «Химия», 1967.
Оробченко Е. В., Пряничникова Н. Ю., Фурановые смолы, Киев, 1963.
Рапопорт Ф., Ильинская А., Лабораторные методы получения чистых газов, Госхимиздат, 1963.
Рафиков С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И., Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1963.
Салдадзе К. М., Пашков А. Б., Титов В. С., Ионообменные высокомолекулярные соединения, Госхимиздат, 1960.
Сборник технических условий на реактивы и препараты для лабораторных работ, Госхимиздат, 1961.
Серенсон У., Кемпбел Т., Препаративные методы химии полимеров, ИЛ, 1963.

Справочник показателей качества химических реагентов, Изд. «Химия», 1968.
Справочник химика, т. II, Изд. «Химия», 1964.
Тагер А. А., Физико-химия полимеров, Изд. «Химия», 1968.
Ушаков С. Н., Поливиниловый спирт и его производные, т. 1, Изд. АН СССР, 1960.
Фурукува Дж., Саягуса Т., Полимеризация альдегидов и окисей, Изд. «Мир», 1965.
Хэм Д., Сополимеризация, Изд. «Химия», 1971.
Химические реактивы и препараты, Госхимиздат, 1961.
Цурута Тейдзи, Реакции получения синтетических полимеров, Госхимиздат, 1963.
Шатенштейн А. И., Вырский Ю. П., Правикова Н. А., Алиханов П. П., Жданова К. И., Изюмников А. Л., Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения, Изд. «Химия», 1964.
Яцимирский К. Б., Кинетические методы анализа, Изд. «Химия», 1967.

Предметный указатель

Адипиновая кислота 35, 188, 228, 249
Акриламид 324, 336
Акриловая кислота 36, 68
эфиры 66, 70, 268, 274, 327
Акрилонитрил 60, 276, 331, 372
Алкоголиз 344, 345
Альдегиды 22 сл., 354, см. также Амидо-формальдегидные смолы, Феноло-альдегидные смолы, Фурановые смолы
Алюминийалкилы 85
Амидо-формальдегидные смолы 216 сл.
Аминное число 127
Аминный эквивалент 50
Аминолиз 345
2-Аминоэтиловый спирт см. Моноэтаноламин
Ангидриды 38 сл., 145, 225, 229, 233, 236 сл., 319, 347, 357
Анилин 44, 245
Аниониты 367, 369, 370
Анон см. Циклогексанон
Ацетальдегид 26, 201, 355
Ацетальные группы 133, 134
Ацетатные группы 136
Ацетат целлюлозы 151, 340, 342, 384, 385
Ацилирование 346, 347

Бензальдегид 30, 202
Бензилцеллюлоза 385
Бисфенол А см. 4,4′-Диоксидифенилпропан
Бромное число 74
Бутилакрилат 66, 70
Бутилметакрилат 67, 70

Винилацетат 63
полимеризация 269, 275, 278, 280, 288
прививка 335
сополимеры см. Сополимеры винилацетата
Винилацетатные звенья 138
Винилбензол см. Стирол
Винилбутиловый эфир 73
Виниленкарбонат 196, 270, 329
Виниленкарбонатные звенья 147
N-Винилсукцинимид
очистка 196
полимеризация 276
получение 194
сополимеры см. Сополимеры *N*-винилсукцинимида
N-Винилфталимид
очистка 194
полимеризация 277
получение 191
сополимеры см. Сополимеры *N*-винилфталимида
Винилхлорид 325, 327
Вискозиметры 108, 109, 110, 160
Вязкость полимеров 107, 156, 159

Гексаметилендиамин 42, 249 сл.
1,6-Гександиизоцианат 49, 262
Гидразингидрат 363
Гидроксильное число 125, 127
Гидроксильные группы 125
Гидроперекись изопропилбензола (гидроперекись кумола, гипериз) 79
Гликоль см. Этиленгликоль
Глицерин 17, 229

ДАК см. Динитрил азобисизомасляной кислоты
Диалкилалюминийгалогениды 85
1,6-Диаминогексан см. Гексаметилендиамин
1,2-Диаминоэтан см. Этилендиамин
Диан см. 4,4-Диоксидифенилпропан
Дивинилбензол 74
сополимеры см. Сополимеры дивинилбензола
Дигликольтерефталат 228
Диизоцианаты 49
Диметакрилбис(диэтиленгликоль)фталат 238, 239
α,ω-Диметакрилтриоксиэтилен 239
Диметиланилин 45
Диметилтерефталат 227
Динамометрические весы Каргина 94
Динитрил азобисизомасляной кислоты 84
Диоксибензол см. Резорцин

4,4'-Диоксидифенилпропан (дифенилпропан) 12, 240
Дифурфурилиденацетон 259
Диэтиленгликоль 16, 244, 262

Индекс текучести см. Показатель текучести расплава
Иодное число 74

Казеин 87, 337
ε-Капролактам 51, 294
Карбамид см. Мочевина
Карбоксильные группы 118, 120, 144
Катиониты 372, 373, 375, 376, 377
Кетоны 22 *сл.*, 356
Кислотное число 40, 68, 118, 120, 123
Консистометр Хепплера 96
Константа Хаггинса 111, 113
Константы сополимеризации 395 сл.
Крезолы 8 сл., 201, 203, 207

Лимонная кислота 35, 230
Литые изделия 216
Литые смолы 205, 206, 218, 219

Малеиновая кислота
- *диэфиры* 142, 190, *307*, *310*, *316*, 318
- моноэфиры 141, 189, 306, 315, 317
- расчет содержания 146

Малеиновый ангидрид 38, 143, 146, 308, 311, 319
Масляный альдегид 29, 202
Масляный ангидрид 39, 347
Меламин 48
Меламино-формальдегидные смолы 217, 219, 221
Метакриламид 324
Метакриловая кислота 68, 324
- эфиры 66, 67, 70, 267, 273, 284, 287, 323, 332

Метилакрилат 66, 70, 327
Метилметакрилат 67, 70
- полимеризация 284, 287
- сополимеры 322, 323, 332

Метоксильные группы 128, 131
Молекулярно-весовое распределение 182, 184
Молекулярный вес
- линейных полиэфиров 155
- определение
  - вискозиметрическим методом 156 сл.
  - методом светорассеяния 172 сл.
  - осмометрическим методом 164 сл.
- полиамидов 155
- эпоксидных смол 154

Мономер ФА 260
Монохлорэтиленкарбонат 196, 197
Моноэтаноламин 44, 345
Моноэтилалюминийхлорид 85
Мочевина 46
Мочевино-меламино-формальдегидные смолы 218
Мочевино-формальдегидные смолы 216, 218, 220
Муравьиная кислота 33, 346
Муравьиный альдегид см. Формальдегид

Новолачные смолы 199 сл., 209, 211, 212, 214, 247, 248

Обменная емкость 115, 116
Окись пропилена 52, 292
Окись этилена 51, 291
2-Оксиэтиламин см. Моноэтаноламин
β-Оксиэтилсукцинимид 194
β-Оксиэтилфталимид 192
Олеиновая кислота 34
Ортоноволачные смолы 203
Осадители полимеров 383
Осмометр 166

Паральдегид 28
Пенопласты 213, 220, 221, 263, 264
Пентаэритрит 20, 228
Перекись бензоила 75
Перекись водорода 77
Персульфат аммония 81
Персульфат калия 83
Пимелинкетон см. Циклогексанон
Пиридин 45
Плотность
- полимерной сетки 111
- полимеров 88, 89

Показатель текучести расплава 103
Полиакриламид 383, 385
Полиакриловая кислота 383
Полиакрилонитрил 383, 385
Полиамиды 120, 155, 249 сл., 384
Полиамфолит 378
Полибутилакрилат 268, 274, 383, 385
Полибутилметакрилат 267, 273, 385
Поливиниламидоянтарная кислота 359
Поливиниламин 361, 363
Поливинилацетали 123, 150, 353
Поливинилацетат
- алкоголиз 344, 345
- константы K и α 385
- получение 269, 275, 278, 280, 347
- растворимость 383

Поливинилбутиловый эфир 303
Поливинилбутираль 384
Поливинилкеталь 356
Поливиниловый спирт
- ацилирование 346, 347

Поливиниловый спирт
константы K и α 385
получение 344, 345
растворимость 384
эфиры 348 сл.
Поливинилсукцинимид 276, 361, 362
Поливинилформаль 354, 355, 384, 385
Поливинилформиат 346
Поливинилфталаминовая кислота 119, 360
Поливинилфталимид 277, 363
Поливинилхлорид 212, 383, 384
Поливинилэтилаль 355, 384
Полигексаметиленадипамид 186, 249, 252, 254, 385
Полигексаметиленсебацинамид 249, 253, 254
Полигексаметиленсебацинат 385
Полиглицеринадипинфталат 263
Полидисперсность полимеров 176
Полидиэтиленгликольадипинсебацинат 264
Поликапроамид 186, 294, 295, 385
Полимеризация
ионная 290 сл.
радикальная 266 сл.
в ампулах 381
в массе 266 сл
в растворе 271 сл.
в суспензии 285 сл.
в эмульсии 278 сл.
кинетика 385 сл., 393
константы скорости 391
порядок реакции 388, 389
Полиметакриламид 383, 385
Полиметакриловая кислота 383
Полиметилакрилат 268, 274, 383, 384
Полиметиленоксид 290, 291
Полиметилметакрилат
изотактический 304
константы K и α 385
получение 267, 273, 284, 287
прививка 335
растворимость 383
Полипропилен 297, 383, 384
Полипропиленоксид 292
Полистирол 186, 266, 271, 281, 285, 298, 301, 383, 384
Полиуретаны 262, 263
Полифениленадипамид 251
Полифениленсебацинамид 251
Полиформальдегид 385
Полиэтилен 296, 383, 384
Полиэтиленоксид 291, 385
Полиэтиленполиамин 43
Полиэтилентерефталат 186, 227, 384, 385
Полиэтилметакрилат 385
Полиэфиракрилаты 236 сл.
Полиэфирные смолы 223, 225, 227 сл., 384, 385
Полиэфируретановые пенопласты 263, 264
Порофор N см. Динитрил азобисизомасляной кислоты
Прессматериалы 211, 212, 216, 217, 218
Прессованные изделия 214, 222
Прибор
Вика 99
для определения показателя текучести расплава 104
Марея 91
НИИПП для определения теплостойкости 102
Привитые сополимеры
акриламид на целлофановую пленку 336
винилацетат на полиметилметакрилат 335
эфиры акриловой кислоты на казеин 337
эфиры метакриловой кислоты на казеин 337
Пропилен 60, 297
α-Пропиленоксид см. Окись пропилена

Равновесный модуль 114
Растворимость 105
Растворители полимеров 383, 384
Реактив Фишера 59, 60
Резольные смолы 204 сл., 210
Резорцин 11 сл., 240

Себациновая кислота 35, 183
Соли АГ и СГ 25
Сополимеризация
в массе 306 сл.
в растворе 315 сл.
в суспензии 331 сл.
в эмульсии 325 сл.
константы 395 сл.
Сополимеры
акриламида 324
акрилонитрила 331, 372
аммонийной соли малеиновой кислоты 358
винилацетата 306, 307, 308, 312, 314, 315, 320, 321, 325, 329
виниленкарбоната 329
N-винилсукцинимида 312, 313, 320, 322, 373, 378
N-винилфталимида 314, 321, 328, 370
винилхлорида 325, 327
дивинилбензола 333, 367, 370, 372, 373, 375, 378
диэфиров малеиновой кислоты 307, 310, 316, 318

Сополимеры
малеинового ангидрида 308, 311, 319, 357
метакриламида 324
метакриловой кислоты 324
метилакрилата 327
метилметакрилата 322, 323, 332
моноэфиров малеиновой кислоты 306, 309, 315, 317
стирола 309, 310, 311, 313, 317, 318, 319, 323, 328, 332, 333, 357, 358, 367, 375
Состав сополимеров 118, 147 сл.
Спирты 13 сл., 225 сл.
Стирол 72
полимеризация 266, 281, 285, 298, 299, 301, 302
сополимеры см. Сополимеры стирола
Сульфонат натрия 377
Температура
кристаллизации 97
плавления 97
стеклования 90 сл.
текучести 94
Теплостойкость 98 сл.
по Вика 99
по Мартенсу 100
по методу НИИПП 101
Термомеханические кривые 94 сл.
2,4-Толуилендиизоцианат 49, 263
Треххлористый титан 85, 297
2,4,6-Триамино-1,3,5-триазин см. Меламин
Трикрезол 9, 201
Триметилалюминий 85
Трифторуксусная кислота 86, 298, 299
Трихлоруксусная кислота 86, 301
Триэтиленгликоль 263

Уксусная кислота 34
Уксусный альдегид см. Ацетальдегид
Уксусный ангидрид 39, 340 сл., 347

м-Фенилендиамин 44, 369
Фенилэтилен см. Стирол
Фенол 6 сл., 207
Феноло-альдегидные смолы
анализ 207
модифицированные 208 сл.
новолачные 199 сл., 248
получение изделий 214 сл.
растворимость 384
резольные 204 сл.
п-Фенолсульфокислота 376
Фенолфталеин 246
Формальдегид 22, 258, 376, 377
Фракционирование полимеров 178 сл.
Фталевый ангидрид 40, 225, 229, 231
Фурановые смолы 255 сл.
Фурфуриловый спирт 13, 255, 257, 258
Фурфурол 30, 256, 257

3-Хлор-1,2-эпоксипропан см. Эпихлоргидрин

Целлофановая пленка 336
Циануровая кислота 37, 246
Циклогексанон 32, 356

Четыреххлористое олово 85, 302
Четыреххлористый титан 86, 296
Число омыления 124

Эпихлоргидрин 53, 240 сл.
Эпоксидно-новолачные блоксополимеры 209, 213
Эпоксидно-полиэфирные смолы 233 сл.
Эпоксидные группы 137
Эпоксидные смолы 154, 240 сл.
Этилакрилат 66, 70, 268, 274
Этилен 55, 296
Этиленгликоль 14, 244
Этилендиамин 41
Этиленоксид см. Окись этилена
Этилметакрилат 67, 70, 267, 273
Этилцеллюлоза 384, 385
Этоксильные группы 128 сл.
Эфират трехфтористого бора 87, 303
Эфирное число 123

Оглавление

Предисловие 3

Часть первая

Характеристика исходных продуктов и методы исследования высокомолекулярных соединений

Глава I

Свойства, очистка и анализ исходных продуктов 6

Фенолы 6
Спирты 13
Альдегиды и кетоны 22
Кислоты 33
Ангидриды кислот 38
Амины 41
Амиды 46
Диизоцианаты 49
ε-Капролактам 51
α-Окиси 51
Олефины 55
Винильные соединения 60
Инициаторы радикальной полимеризации 75
Катализаторы ионной полимеризации 85
Казеин 87

Глава II

Физические методы исследования полимеров 88

Методы определения плотности 88
Определение плотности прессованных или литых полимеров . . 88
Определение плотности порошкообразных полимеров 89
Методы определения температуры стеклования 90
Определение температуры стеклования на приборе Марея 90
Определение температуры стеклования дилатометрическим методом 92
Снятие термомеханических кривых и определение температур стеклования и текучести 94
Определение с помощью динамометрических весов В. А. Каргина 94
Определение с помощью консистометра Хепплера 96
Определение температур стеклования, кристаллизации и плавления методом дифференциально-термического анализа 97
Методы определения теплостойкости 98
Определение теплостойкости по Вика 99
Определение теплостойкости по Мартенсу 100

Определение теплостойкости по методу НИИПП 101
Определение показателя текучести расплава 103
Определение растворимости 105
Количественное определение растворимости 106
Сравнение растворяющей способности растворителей 106
Определение вязкости растворов полимеров 107
Определение абсолютной вязкости при помощи капиллярного вискозиметра 108
Определение абсолютной вязкости при помощи шарикового вискозиметра 109
Методы определения плотности полимерной сетки 111
Определение плотности полимерной сетки методом равновесного набухания 111
Определение параметров пространственной сетки методом равновесного модуля 113
Определение обменной емкости ионитов 115
Определение статической обменной емкости катионитов 115
Определение статической обменной емкости анионитов 115
Определение обменной емкости амфотерных ионитов (полиамфолитов) динамическим методом 116

Глава III

Химические методы исследования полимеров и определение состава сополимеров 118

Определение карбоксильных групп и кислотного числа 118
Определение карбоксильных групп в поливинилфталаминовой кислоте 119
Определение карбоксильных групп в полимерной кислоте 120
Определение кислотного числа полиамидов 120
Определение кислотного числа поливинилацеталей 123
Определение числа омыления и эфирного числа 123
Определение числа омыления 124
Определение содержания гидроксильных групп и гидроксильного числа 125
Метод ацетилирования 125
Метод фталирования 126
Определение гидроксильного числа 127
Определение аминного числа 127
Определение метоксильных и этоксильных групп 128
Объемное определение по методу Фибока 128
Весовое определение по методу Цейзеля — Прегля 131
Определение ацетальных групп 133
Гидроксиламиновый метод 133
Метод омыления 134
Определение ацетатных групп 136
Определение эпоксидных групп 137
Определение винилацетатных звеньев 138
Определение звеньев моноэфиров малеиновой кислоты 141
Определение звеньев диэфиров малеиновой кислоты 142
Определение звеньев малеинового ангидрида 143
Определение общего содержания карбоксильных групп 144
Определение ангидридных групп 145
Расчет содержания малеиновой кислоты и ангидрида 146
Определение виниленкарбонатных звеньев 146
Методы расчета состава сополимеров 147
Расчет состава сополимеров по содержанию мономеров 148
Расчет состава сополимеров по содержанию углерода 148
Расчет состава сополимеров по содержанию азота, хлора, кремния и других элементов 149

Расчет состава сополимеров по содержанию функциональных групп 149
Расчет состава сополимеров по эфирному и кислотному числам 150
Расчет состава поливинилацеталей 150
Определение степени замещения гидроксильных групп целлюлозы на ацетатные группы 151

Глава IV

Определение молекулярного веса полимеров 152

Химический метод 154
Определение молекулярного веса эпоксидных смол 154
Определение молекулярного веса полиамидов 155
Определение молекулярного веса линейных полиэфиров 155
Вискозиметрический метод 156
Определение вязкости и молекулярного веса 159
Осмометрический метод 164
Определение осмотического давления и молекулярного веса . . 167
Метод светорассеяния 172
Определение полидисперсности полимеров 176
Фракционирование методом дробного осаждения 177
Фракционирование методом дробного растворения 180
Построение кривых молекулярно-весового распределения 182
Фракционирование распределением полимера между двумя несмешивающимися жидкостями 185

Часть вторая

Получение мономеров и высокомолекулярных соединений

Глава V

Синтез некоторых мономеров 188

Работа № 1. Получение дихлорангидридов адипиновой и себациновой кислот 188
Работа № 2. Получение моноэфиров малеиновой кислоты . . 189
Работа № 3. Получение диэфиров малеиновой кислоты . . . 190
Работа № 4. Получение N-винилфталимида 191
Работа № 5. Получение N-винилсукцинимида 194
Работа № 6. Получение виниленкарбоната 196

Глава VI

Получение полимеров методом поликонденсации 199

Получение новолачных феноло-альдегидных смол 199
Работа № 7. Получение новолачных смол конденсацией фенола с формальдегидом 199
Работа № 8. Получение новолачной смолы конденсацией крезола (трикрезола) с формальдегидом 201
Работа № 9. Получение новолачной смолы конденсацией фенола с ацетальдегидом 201
Работа № 10. Получение новолачной смолы конденсацией фенола с бензальдегидом 202
Работа № 11. Получение новолачной смолы конденсацией фенола с масляным альдегидом 202
Работа № 12. Получение ортоноволачной смолы конденсацией n-крезола с формальдегидом 203
Работа № 13. Получение ортоноволачной смолы конденсацией фенола с формальдегидом 203
Получение резольных феноло-формальдегидных смол 204

Работа № 14. Получение резольных смол конденсацией фенола с формальдегидом 204
Работа № 15. Получение литой резольной смолы конденсацией фенола с формальдегидом 205
Работа № 16. Получение литой прозрачной феноло-формальдегидной смолы 206
Работа № 17. Получение резольной смолы конденсацией крезола с формальдегидом 207
Анализ феноло-альдегидных смол 207
Определение свободного фенола 207
Определение содержания воды 208
Получение модифицированных феноло-формальдегидных смол . . 208
Работа № 18. Получение эпоксидно-новолачных блоксополимеров 209
Работа № 19. Получение композиций на основе резольной феноло-формальдегидной смолы и поливинилбутираля 210
Работа № 20. Получение прессматериалов ФКП на основе новолачной смолы и каучука 211
Работа № 21. Получение прессматериалов на основе новолачной смолы и поливинилхлорида 212
Работа № 22. Получение пенопластов на основе феноло-формальдегидных смол и эпоксидно-новолачных блоксополимеров . 213
Получение прессованных и литых изделий на основе феноло-формальдегидных смол 214
Получение прессованных изделий 214
Получение литых изделий 216
Получение амидо-формальдегидных смол 216
Работа № 23. Получение мочевино-формальдегидной смолы для прессматериалов 216
Работа № 24. Получение меламино-формальдегидной смолы для прессматериалов 217
Работа № 25. Получение мочевино-меламино-формальдегидной смолы для прессматериалов 218
Работа № 26. Получение мочевино-формальдегидной смолы для литых изделий 218
Работа № 27. Получение меламино-формальдегидной смолы для литых изделий 219
Работа № 28. Получение пенопласта на основе мочевино-формальдегидной смолы 220
Работа № 29. Получение пенопласта на основе меламино-формальдегидной смолы 221
Получение прессованных изделий из амидо-формальдегидных смол 222
Получение полиэфирных смол 223
Определение кинетики и глубины процесса полиэтерификации 223
Работа № 30. Получение полиэфирных смол линейного строения 225
Работа № 31. Получение полиэтилентерефталата 227
Работа № 32. Получение полиэфирной смолы поликонденсацией адипиновой кислоты и пентаэритрита 228
Работа № 33. Получение полиэфирной смолы поликонденсацией фталевого ангидрида и глицерина 229
Работа № 34. Получение полиэфирной смолы поликонденсацией этиленгликоля и лимонной кислоты 230
Работа № 35. Получение ненасыщенных полиэфирных смол 231
Работа № 36. Получение самозатухающей ненасыщенной полиэфирной смолы 233

Работа № 37. Получение эпоксидно-полиэфирной смолы марки ЭПС-3 . . . 233
Работа № 38. Получение эпоксидно-полиэфирной смолы марки ЭПС-4 . . . 235
Получение полиэфиракрилатов . . . 236
Работа № 39. Получение α, ω-диметакрилбис(этиленгликоль)-фталата . . . 237
Работа № 40. Получение α, ω-диметакрилбис(диэтиленгликоль)фталата . . . 238
Работа № 41. Получение α, ω-диметакрилтриоксиэтилена . . 239
Трехмерная полимеризация полиэфиракрилатов . . . 240
Получение эпоксидных смол . . . 240
Работа № 42. Получение эпоксидной смолы на основе 4,4'-диоксидифенилпропана и резорцина . . . 240
Работа № 43. Получение эпоксидной смолы на основе этиленгликоля и диэтиленгликоля . . . 244
Работа № 44. Получение эпоксидной смолы на основе анилина . . . 245
Работа № 45. Получение эпоксидной смолы на основе фенолфталеина . . . 246
Работа № 46. Получение эпоксидной смолы на основе циануровой кислоты . . . 246
Работа № 47. Получение эпоксидированной новолачной смолы 247
Получение пенопластов на основе эпоксидных смол . . . 249
Получение полиамидов . . . 249
Работа № 48. Получение полигексаметиленадипамида и полигексаметиленсебацинамида . . . 249
Работа № 49. Получение полифениленадипамида и полифениленсебацинамида . . . 251
Работа № 50. Получение полигексаметиленадипамида на границе раздела двух фаз при непрерывном удалении полимера . . 252
Работа № 51. Получение полигексаметиленсебацинамида на границе раздела двух фаз при непрерывном удалении полимера . 253
Работа № 52. Получение полигексаметиленадипамида и полигексаметиленсебацинамида на границе раздела двух фаз при перемешивании . . . 254
Работа № 53. Получение смешанного полиамида из солей АГ и СГ . . . 254
Получение фурановых смол . . . 255
Работа № 54. Получение смолы на основе фурфурилового спирта (смола ФЛ-2) . . . 255
Работа № 55. Получение смолы на основе фурфурола (смола ФГ-2) . . . 256
Работа № 56. Получение смолы на основе фурфурола и фурфурилового спирта . . . 257
Работа № 57. Получение смолы на основе формальдегида и фурфурилового спирта . . . 258
Работа № 58. Получение и конденсация дифурфурилиденацетона . . . 259
Работа № 59. Получение и конденсация мономера ФА . . . 260
Получение полиуретанов . . . 262
Работа № 60. Получение полиуретана на основе 1,6-гександиизоцианата и диэтиленгликоля . . . 262
Работа № 61. Получение полиуретана на основе 2,4-толуилендиизоцианата и триэтиленгликоля . . . 263
Работа № 62. Получение жестких полиэфируретановых пенопластов . . . 263
Работа № 63. Получение эластичных полиэфируретановых пенопластов . . . 264

Глава VII

Получение полимеров методом радикальной полимеризации 266

Полимеризация в массе 266
Работа № 64. Полимеризация стирола 266
Работа № 65. Полимеризация эфиров метакриловой кислоты (метакрилатов) 267
Работа № 66. Полимеризация эфиров акриловой кислоты (акрилатов) 268
Работа № 67. Полимеризация винилацетата 269
Работа № 68. Полимеризация виниленкарбоната 270
Полимеризация в растворе 271
Работа № 69. Полимеризация стирола 271
Работа № 70. Полимеризация эфиров метакриловой кислоты (метакрилатов) 273
Работа № 71. Полимеризация эфиров акриловой кислоты (акрилатов) 274
Работа № 72. Полимеризация винилацетата 275
Работа № 73. Полимеризация акрилонитрила 276
Работа № 74. Полимеризация *N*-винилсукцинимида 276
Работа № 75. Полимеризация *N*-винилфталимида 277
Полимеризация в эмульсии 278
Работа № 76. Полимеризация винилацетата 278
Работа № 77. Полимеризация винилацетата в присутствии окислительно-восстановительной системы 280
Работа № 78. Полимеризация стирола 281
Работа № 79. Полимеризация стирола в присутствии окислительно-восстановительных систем 282
Работа № 80. Полимеризация метилметакрилата в присутствии окислительно-восстановительных систем 284
Полимеризация в суспензии 285
Работа № 81. Полимеризация стирола 285
Работа № 82. Полимеризация метилметакрилата 287
Работа № 83. Полимеризация винилацетата 288

Глава VIII

Получение полимеров методом ионной полимеризации 290

Работа № 84. Получение полиметиленоксида в присутствии дифенил- и трибутиламинов 290
Работа № 85. Получение полиметиленоксида в присутствии трифенилфосфина 291
Работа № 86. Получение полиэтиленоксида 291
Работа № 87. Получение полипропиленоксида 292
Работа № 88. Получение поликапроамида 294
Работа № 89. Получение полиэтилена 296
Работа № 90. Получение полипропилена 297
Работа № 91. Полимеризация стирола в массе в присутствии трифторуксусной кислоты 298
Работа № 92. Полимеризация стирола в растворе в присутствии трифторуксусной кислоты 299
Работа № 93. Полимеризация стирола в растворе в присутствии трихлоруксусной кислоты 301
Работа № 94. Полимеризация стирола в растворе в присутствии хлористого олова 302
Работа № 95. Получение поливинилбутилового эфира в присутствии эфирата трехфтористого бора 303
Работа № 96. Получение изотактического полиметилметакрилата 304

Глава IX

Получение полимеров методом сополимеризации

Сополимеризация в массе 306
Работа № 97. Получение сополимеров винилацетата и моноэфиров малеиновой кислоты 306
Работа № 98. Получение сополимеров винилацетата и диэфиров малеиновой кислоты 307
Работа № 99. Получение сополимеров винилацетата и малеинового ангидрида 308
Работа № 100. Получение сополимеров стирола и моноэфиров малеиновой кислоты 309
Работа № 101. Получение сополимеров стирола и диэфиров малеиновой кислоты 310
Работа № 102. Получение сополимеров стирола и малеинового ангидрида 311
Работа № 103. Получение сополимера винилацетата и N-винилсукцинимида 312
Работа № 104. Получение сополимера N-винилсукцинимида и стирола 313
Работа № 105. Получение сополимера винилацетата и N-винилфталимида 314
Сополимеризация в растворе 315
Работа № 106. Получение сополимеров винилацетата и моноэфиров малеиновой кислоты 315
Работа № 107. Получение сополимеров винилацетата и диэфиров малеиновой кислоты 316
Работа № 108. Получение сополимеров стирола и моноэфиров малеиновой кислоты 317
Работа № 109. Получение сополимеров стирола и диэфиров малеиновой кислоты 318
Работа № 110. Получение сополимера стирола и малеинового ангидрида 319
Работа № 111. Получение сополимера винилацетата и N-винилсукцинимида 320
Работа № 112. Получение сополимера винилацетата и N-винилфталимида 321
Работа № 113. Получение сополимера N-винилсукцинимида и метилметакрилата 322
Работа № 114. Получение сополимера стирола и метилметакрилата 323
Работа № 115. Получение сополимера метакриловой кислоты с акриламидом и метакриламидом 324
Сополимеризация в эмульсии 325
Работа № 116. Получение сополимера винилацетата и винилхлорида 325
Работа № 117. Получение сополимера метилакрилата и винилхлорида 327
Работа № 118. Получение сополимера стирола и N-винилфталимида 328
Работа № 119. Получение сополимера виниленкарбоната и винилацетата 329
Сополимеризация в суспензии 331
Работа № 120. Получение сополимера стирола и акрилонитрила 331
Работа № 121. Получение сополимера метилметакрилата и стирола 332
Работа № 122. Получение сополимера стирола и дивинилбензола 333

Глава X

Получение привитых сополимеров 335

Работа № 123. Привитая сополимеризация винилацетата на полиметилметакрилат 335
Работа № 124. Привитая сополимеризация акриламида на целлофановую пленку 336
Работа № 125. Привитая сополимеризация эфиров метакриловой или акриловой кислоты на казеин 337

Глава XI

Модификация свойств полимеров реакциями в цепях 340

Работа № 126. Получение ацетата целлюлозы гомогенным методом 340
Работа № 127. Получение ацетата целлюлозы гетерогенным методом 342
Работа № 128. Получение метилцеллюлозы 342
Работа № 129. Получение поливинилового спирта щелочным алкоголизом поливинилацетата 344
Работа № 130. Получение поливинилового спирта кислотным алкоголизом поливинилацетата 345
Работа № 131. Получение поливинилового спирта аминолизом поливинилацетата моноэтаноламином 345
Работа № 132. Получение поливинилформиата ацилированием поливинилового спирта муравьиной кислотой 346
Работа № 133. Получение поливинилацетата и поливинилбутирата ацилированием поливинилового спирта уксусным и масляным ангидридом 347
Работа № 134. Получение бензилового эфира поливинилового спирта 348
Работа № 135. Получение бутилового эфира поливинилового спирта 349
Работа № 136. Получение диметилфенилсилильного эфира поливинилового спирта 350
Работа № 137. Получение триэтилсилильного эфира поливинилового спирта 351
Работа № 138. Получение поливинилацеталей 353
Работа № 139. Получение поливинилформаля в водной среде 354
Работа № 140. Получение поливинилформаля в спиртовой среде 355
Работа № 141. Получение поливинилэтилаля 355
Работа № 142. Получение поливинилкеталя 356
Работа № 143. Этерификация сополимера стирола и малеинового ангидрида 357
Работа № 144. Получение сополимера стирола и аммонийной соли малеиновой кислоты 358
Работа № 145. Получение поливиниламидоянтарной кислоты . 359
Работа № 146. Получение поливинилфталаминовой кислоты . . 360
Работа № 147. Получение поливиниламина гидролизом поливинилсукцинимида 361
Работа № 148. Получение поливиниламина сольволизом поли-N-винилфталимида гидразингидратом 363

Глава XII

Получение синтетических ионитов 367

Работа № 149. Получение анионита на основе сополимера стирола и дивинилбензола 367

Работа № 150. Получение анионита на основе мочевины и гуанидина 369
Работа № 151. Получение анионита на основе *м*-фенилендиамина 369
Работа № 152. Получение анионита на основе сополимера *N*-винилфталимида и дивинилбензола 370
Работа № 153. Получение катионита на основе сополимера дивинилбензола и акрилонитрила 372
Работа № 154. Получение катионита на основе сополимера *N*-винилсукцинимида и дивинилбензола 373
Работа № 155. Получение сильнокислотного катионита на основе сополимера стирола и дивинилбензола 375
Работа № 156. Получение катионита на основе *п*-фенолсульфокислоты и формальдегида 376
Работа № 157. Получение катионита на основе *п*-фенолсульфоната натрия и формальдегида 377
Работа № 158. Получение полиамфолита на основе сополимера *N*-винилсукцинимида и дивинилбензола 378

Приложения

Приложение 1. Очистка инертных газов и азота от кислорода и влаги 379
Приложение 2. Проведение полимеризации в ампулах . . . 381
Приложение 3. Растворители и осадители различных полимеров 383
Приложение 4. Константы K и α в уравнении $[\eta] = KM^{\alpha}$. 384
Приложение 5. Определение некоторых кинетических закономерностей процесса полимеризации 385
Приложение 6. Дилатометрический метод изучения кинетики полимеризации 393
Приложение 7. Расчет констант сополимеризации 395
Рекомендуемая литература 401
Предметный указатель 403